

SÉRIE : E

N° D'ORDRE : 107

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

YVONNE MIALHE

Licenciée ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

"TRANSPOSITION PAR PROTOTROPIE
DE DÉRIVÉS DE L'ACIDE VINYLACETIQUE".

DEUXIÈME THÈSE :

"Propositions données par la Faculté"

Soutenues le 10 Juillet 1969 devant la commission d'examen

Président : M. R. RAMBAUD

Membres du Jury :

M. R. VESSIERE

M. J. LEMAIRE

M. J. F. TIROUFLET, invité

SÉRIE : E

N° D'ORDRE : 107

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

YVONNE MIALHE

Licenciée ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

"TRANSPOSITION PAR PROTOTROPIE
DE DÉRIVÉS DE L'ACIDE VINYLACETIQUE".

DEUXIÈME THÈSE :

"Propositions données par la Faculté"

Soutenues le 10 Juillet 1969 devant la commission d'examen

Président : M. R. RAMBAUD

Membres du Jury :

M. R. VESSIERE

M. J. LEMAIRE

M. J. F. TIROUFLET, invité

SÉRIE : 6

N° D'ORDRE : 107

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

YVONNE MIALHE

Université de Clermont



TRANSFUSION PAR PROTROPHE

DE DÉRIVÉS DE L'ACIDE VINYLACÉTIQUE

Présentée en 1952

Proposée par la Faculté

Présentée à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand

Président : M. R. SARRAUT

Membres du Jury :

M. R. VESSIERE

M. J. LEMAITRE

M. J. P. PROCHERON

LISTE DU PERSONNEL DE LA FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1968-69

Doyen : M. SAUREL Jean
1^e assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2^e assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie
M. BLANC Eugène	Mathématiques pures
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES	Minéralogie
M. LUTZ Hubert	Biologie animale
M. RAOULT Gaston	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD	Chimie
M. AVAN Jean-Louis	Physique expérimentale
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques pures
Mlle BERTHET Ginette	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. COMBE René	Physique
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie physique
M. DELOST Paul	Physiologie animale
M. SAUREL Jean	Physique
M. VIALARD André	Chimie
M. KOHLMULLER Robert	Chimie minérale
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre
M. COMBE Jean	Physique
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques appliquées
M. L'HERITIER Philippe	Génétique
M. VESSIERE Roger	Chimie organique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BATHIER Marcel	Physique
Mlle DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques pures
M. ROCHE Jean-Etienne	Physique (IUT)
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques pures
M. THOMAS Jean	Physique
M. BERNARD Maurice	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique générale
M. DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques appliquées
M. COURDUROUX Jean-Claude	Botanique
M. ARIBAUD François	Mathématiques pures
M. GRAIN Jean	Zoologie
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques pures
M. JEAN Claude	Physiologie animale
M. MIGNOT Jean-Claude	Zoologie
M. VELLE Y G.	Psycho-physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. LEVY	Génie électrique (IUT)
M. PRORIO L	Génie électrique (IUT)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques pures
M. LE THANH PHONG	Mathématiques pures
M. ROCHE Guy	Génie électrique (IUT)
M. SCHMETTERER Léopold	Mathématiques appliquées

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROCOS Pantelis

Mathématiques

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

Nos recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie organique IV de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, sous la direction de Monsieur le Professeur VESSIERE.

Il nous a fait bénéficier de son précieux enseignement et de son expérience. Qu'il nous soit permis de lui témoigner notre profonde reconnaissance et notre respectueux attachement pour l'accueil bienveillant qu'il nous a réservé.

Monsieur le Professeur RAMBAUD nous fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il veuille bien trouver ici notre gratitude et agréer l'expression de notre profond respect.

Monsieur le Professeur TIROUFLET a bien voulu examiner notre travail et participer au jury ; nous l'en remercions et l'assurons de nos sentiments respectueux.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur LEMAIRE qui nous a inspiré le sujet de notre deuxième thèse. Nous le prions de croire à notre reconnaissance.

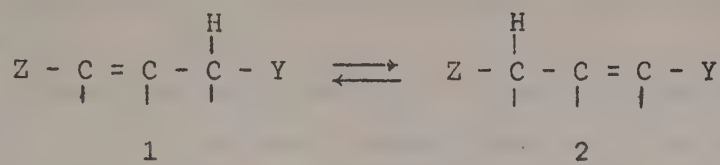
Notre gratitude va enfin à toutes les personnes dont la collaboration et l'amitié ont facilité notre tâche, tout particulièrement à Mademoiselle LACOMBE.

SOMMAIRE

Introduction.	1
Chapitre I - Transposition des dérivés de l'acide vinylacétique, substitués ou non en position α ou β .	4
Chapitre II - Transposition des dérivés de l'acide vinylacétique, substitués en position γ .	26
Chapitre III - Etablissement de la configuration des composés crotoniques, et vinylacétiques γ -substitués.	54
Chapitre IV - Partie expérimentale.	62
Conclusion.	90
Bibliographie.	92
Répertoire numérique des produits.	Appendice

INTRODUCTION

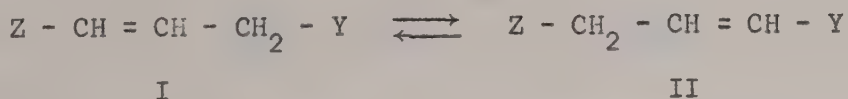
Il est bien connu que les dérivés β,γ -insaturés de structure 1 dans laquelle Y représente un groupement attracteur d'électrons (CO, COOR, CN ...) et Z un groupement organique quelconque, donnent lieu, en milieu basique notamment, à un phénomène de prototropie :



Les transpositions de ce type ont été mises en évidence par Blaise (1) sur des alcoylallylcétones. L'influence de la nature du groupement fonctionnel Y sur l'évolution de la réaction a fait, par la suite, l'objet de plusieurs études de la part de Linstead et coll. (2-6) ; ils signalent, à cette occasion, le rôle important joué par les substituants hydrocarbonés en position α,β ou γ sur le déplacement de l'équilibre (7).

La littérature fait mention de nombreux autres travaux concernant l'isomérisation allyle-propénylique, en particulier chez des allylaminés (8), des éthers allyliques (9), des sulfures, sulfones et sulfoxydes (10), des dérivés phosphorés (11) et des cétones (12). Peuvent se rattacher également aux réactions de ce type les isomérisations des oléfines en milieu basique.

Plusieurs auteurs ont mis l'accent sur le rôle important joué par les substituants dans les transpositions par prototropie. Dans un système tel que celui schématisé ci-dessous,

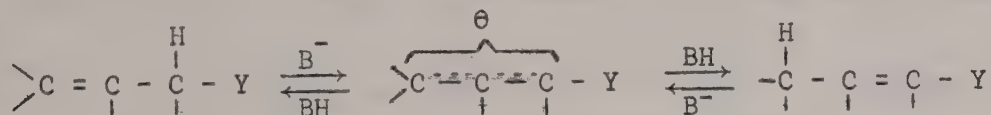


la position de l'équilibre dépend à la fois des effets inductifs et mésomères

des substituants Z et Y. Lorsque $Y = NR_2$ (8a-d), OR (9a, 9b) ou SR (10a-c) et $Z = H$, les formes propényliques (II) sont favorisées par rapport aux formes allyliques (I) en raison de la délocalisation des doublets non partagés portés par le groupement fonctionnel. Les groupes alkyles peuvent stabiliser la double liaison par hyperconjugaison ; ce phénomène a été mis en évidence dans l'étude de l'isomérisation basique du méthyl-2 pentène-1 (14), des (p-alcoyl-phényl)-4 méthyl-2 buténoates de méthyle (15) et des éthylsulfonyl-1,3 butènes (16). D'autres auteurs (13) ont montré que l'isomère β, γ -insaturé est en quantité d'autant plus importante qu'est plus grand le pouvoir attracteur d'électrons du groupement fonctionnel Y. Dans une étude sur le comportement en milieu basique des méthoxy- et méthylthio- propènes, des méthoxy- et méthylthio- 4 buténoates de méthyle, Hine (17) a mis en évidence le rôle compétitif des divers substituants.

Par ailleurs, plusieurs mémoires traitent de l'évolution stéréochimique de la prototropie : le butène-1 isomérisé par du tert-butylate de potassium dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) donne préférentiellement le butène-2 cis (18) ; le phényl-3 butène-1 donne naissance à une plus grande quantité de phényl-3 butène-2 cis (19) ; de même, les éthers allyliques (9) et les allylsulfures (10c) se transforment en composés propényliques préférentiellement cis. Au départ d'allylamines, Sauer (8b), Rivière (8c) et Caubère (8d) trouvent une plus grande quantité de propénylaminescis ; Price (8a) constate par contre une plus grande abondance d'isomère trans. Bottini (10d) note que le (chloro-2 allylthio)-2 éthanol, traité par de la soude dans divers solvants, ou par de l'amidure de sodium dans l'éther, donne naissance à une plus grande quantité d'isomère propénylique cis. Au départ de diphényl-2,3 propène-1 (19b) ou d'allylbenzène (19c) on obtient préférentiellement le composé transposé de structure trans.

Le mécanisme généralement admis pour ces réactions de prototropie catalysées par les bases peut être schématisé comme suit :



La protonation du carbanion intermédiaire est réalisée par l'acide conjugué de la base, la réaction est alors intramoléculaire. Il se peut cependant que le

proton soit fourni totalement ou partiellement par le solvant, la réaction est alors, en tout ou en partie, intermoléculaire.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé d'étudier l'isomérisation en milieu basique de divers composés β,γ -insaturés du type :

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Y}$	<u>1</u>	Y = { a : $\text{C}\equiv\text{N}$ b : COOC_2H_5 c : COOH d : $\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{Y}$	<u>3</u>	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)-\text{Y}$	<u>5</u>	
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{Y}$	<u>7</u>	
$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Y}$ cis	<u>9</u>	
$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Y}$ trans	<u>12</u>	
$\text{CH}(\text{SCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ cis	<u>13</u>	
$\text{CH}(\text{SCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ trans	<u>16</u>	
$\text{CH}(\text{OCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ cis	<u>17</u>	
$\text{CH}(\text{OCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ trans	<u>20</u>	

Dans le premier chapitre de notre mémoire nous décrivons le comportement en milieu basique des dérivés 1, 3, 5 et 7. La cinétique des réactions, leur évolution stéréochimique, l'influence de la base, du solvant, des substituants sur leur déroulement ont fait l'objet de nos recherches.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des dérivés γ -substitués dont la structure laisse prévoir la possibilité d'un équilibre entre les isomères $\beta\gamma$ - et $\alpha\beta$ -insaturés.

Le troisième chapitre rassemble les critères sur lesquels nous nous sommes appuyé pour établir la configuration géométrique des différents produits.

Le quatrième chapitre est consacré à la partie expérimentale.

On trouvera à la fin du mémoire un répertoire numérique des produits.

Dans la suite de l'exposé, les termes cis et trans sont définis comme suit :

- Les dérivés crotoniques sont dits cis lorsque le groupement fonctionnel est en position cis par rapport au groupement méthyle.

- Les dérivés de structure vinylacétique γ -substitués ont une configuration cis lorsque les deux atomes d'hydrogène éthyléniques sont en relation cis.

CHAPITRE I - TRANSPOSITION DES DERIVES DE L'ACIDE
 VINYLACETIQUE, SUBSTITUES OU NON EN POSITION α OU β .
 (DERIVES 1, 3, 5 ET 7)

Divers auteurs ont mis à profit les réactions de transposition par prototropie en milieu basique pour atteindre les dérivés de l'acide crotonique au départ de leurs isomères vinylacétiques. On peut citer en particulier l'isomérisation du nitrile vinylacétique en nitriles crotoniques cis et trans par le phénate de sodium (21) ou la diéthylamine (22) ou encore la préparation de l' α -chlorocrotonate d'éthyle (23, 24) à partir de son isomère insaturé en bout de chaîne. Les résultats concernant l'évolution stéréochimique de ces réactions sont souvent, en apparence, contradictoires : Ainsi Bruylants (21) obtient un mélange des nitriles crotoniques cis et trans avec prédominance du dernier lorsqu'il traite le nitrile vinylacétique par du phénate de sodium. En présence de diéthylamine, Rambaud (22) obtient par contre préférentiellement l'isomère cis. Dans l'isomérisation de l' α -chlorovinylacétate d'éthyle par la diéthylamine, Vessière (24) observe la formation du seul isomère trans crotonique.

Dans cette étude nous nous sommes proposé de préciser les différents facteurs susceptibles d'influencer l'évolution de la réaction de prototropie.

I - RESULTATS.

La transposition des nitriles et esters 1, 3, 5 et 7 a été réalisée en présence d'une base aminée (pipéridine, diéthylamine, triéthylamine, isopropylamine, diisopropylamine, butylamine). Quel que soit le produit de départ, l'isomérisation est complète et conduit au dérivé crotonique lequel peut se présenter sous ses deux formes stéréoisomères cis et trans :



八

contrôlées.

conduit uniquement à la cétone 2d trans.

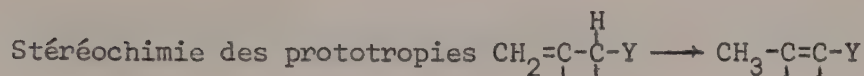
Le nitrile 3a s'isomérise facilement en un mélange de nitriles 4a

cis et trans, l'isomère 4a trans étant prépondérant. L'ester 3b et l'acide 3c ne donnent naissance qu'aux seuls dérivés crotoniques trans 4b et 4c. L'éthylthio-2 butène-3 oate d'éthyle 5b conduit, pour sa part, préférentiellement à l'éthylthio-2 butène-2 oate d'éthyle 6b trans.

Au départ du nitrile 7a on obtient préférentiellement le nitrile 8a cis. Par contre, l'ester 8b cis et l'acide 8c cis se forment seuls par isomérisation de l'ester 7b et de l'acide 7c.

Le tableau I indique le pourcentage de dérivé trans crotonique obtenu dans l'isomérisation des dérivés vinylacétiques étudiés.

T A B L E A U I



dérivés vinylacétiques	dérivés crotoniques	% trans
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ <u>1a</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ <u>2a</u>	35
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ <u>1b</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ <u>2b</u>	85
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ <u>1c</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ <u>2c</u>	94
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ <u>1d</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ <u>2d</u>	100
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CN}$ <u>3a</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CN}$ <u>4a</u>	90
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ <u>3b</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ <u>4b</u>	100
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{COOH}$ <u>3c</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOH}$ <u>4c</u>	100
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ <u>5b</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ <u>6b</u>	90
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CN}$ <u>7a</u>	$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CN}$ <u>8a</u>	6
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ <u>7b</u>	$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ <u>8b</u>	0
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ <u>7c</u>	$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{COOH}$ <u>8c</u>	0

1°) Etude cinétique de l'isomérisation

Les réactions de prototropie sont suivies par dosage, en chromato-

graphie en phase gazeuse (CPV) du composé vinylacétique non transformé. L'appareil a été préalablement étalonné au moyen de mélanges de composition connue obtenus directement par pesée d'isomères purs. Nous nous sommes, d'autre part, assuré que chaque isomère ne subissait aucune transposition durant son séjour dans l'appareil.

Le tableau II rassemble les résultats cinétiques obtenus au départ du nitrile 1a pour une réaction effectuée au sein d'acétonitrile et en présence de diéthylamine.

Nous avons calculé les paramètres d'activation de la réaction à partir des constantes de vitesse k déterminées à différentes températures. Ces valeurs sont indiquées au bas du tableau.

T A B L E A U II

Cinétique de l'isomérisation $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$
en présence de diéthylamine dans l'acétonitrile.

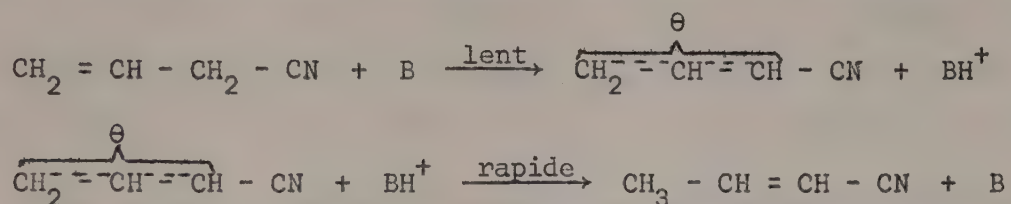
Expérience N°	a mole/litre	b mole/litre	Température °C	k' mn^{-1}	k_{-1} $1.\text{mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$	% cis
						% trans
1	0,3836	0,0776	$35,0 \pm 0,1$	$1,64.10^{-3}$	$2,11.10^{-2}$	1,85
2	0,5648	0,0776	$35,0 \pm 0,1$	$1,56.10^{-3}$	$2,01.10^{-2}$	
3	0,2892	0,0776	$35,0 \pm 0,1$	$1,72.10^{-3}$	$2,21.10^{-2}$	
4	0,3848	0,1309	$35,0 \pm 0,1$	$2,78.10^{-3}$	$2,12.10^{-2}$	
5	0,3848	0,1311	$40,0 \pm 0,1$	$3,74.10^{-3}$	$2,85.10^{-2}$	
6	0,3845	0,1305	$45,0 \pm 0,1$	$4,76.10^{-3}$	$3,65.10^{-2}$	
$E = 10 \text{ Kcal.mole}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 9,4 \text{ Kcal.mole}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -43 \text{ ue à } 40^\circ\text{C}$						

Si a est la concentration initiale du composé 1a, $(a-x)$ sa concentra-

tion au temps t , on vérifie expérimentalement (expériences n° 1, 2 et 3) une relation du type :

$$2,3 \log_{10} \frac{a}{a-x} = k't$$

Pour différentes concentrations b en base, le rapport $k = k'/b$ est constant (expériences 1 à 4). La réaction est donc du premier ordre par rapport à la base. L'équation de vitesse est de la forme $dx/dt = k(a-x)(b)$ ce qui confirme le schéma réactionnel généralement admis pour de telles réactions :



SCHEMA I

Les valeurs cinétiques indiquées sur le tableau III concernent l'isomérisation, dans les conditions précédemment décrites, de l'ester 1b ; les valeurs du tableau IV sont relatives à la cétone 1d.

T A B L E A U III

Cinétique de l'isomérisation $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$
en présence de diéthylamine dans l'acétonitrile

Expérience N°	Température °C	$k \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$
7	$35,0 \pm 0,1$	$4,10 \cdot 10^{-3}$
8	$40,0 \pm 0,1$	$5,61 \cdot 10^{-3}$
9	$45,0 \pm 0,1$	$7,07 \cdot 10^{-3}$
$E = 10,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 10 \text{ Kcal.mole}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -45 \text{ ue à } 40^\circ\text{C}$		

T A B L E A U IV

Cinétique de l'isomérisation $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$
 en présence de diéthylamine dans l'acétonitrile.

Expérience N°	Température °C	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹
10	35,0 ± 0,1	5,30.10 ⁻²
11	40,0 ± 0,1	5,80.10 ⁻²
12	45,0 ± 0,1	7,25.10 ⁻²
E = 6,2 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 5,6 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = - 54 ue à 40°C		

Dans les mêmes conditions opératoires, la réaction d'isomérisation du nitrile 3a est instantanée ; on ne peut déterminer une constante de vitesse. Pour ce composé, l'étude cinétique a donc dû être réalisée dans un solvant moins favorable à la prototropie que l'acétonitrile ; nous avons choisi l'éther diéthylique. Les résultats obtenus au départ des nitriles 3a et 7a et des esters 3b, 5b et 7b sont rassemblés dans les tableaux V, VI, VII, VIII et IX.

Pour tous ces composés, la réaction est toujours d'ordre 1 par rapport au substrat et d'ordre 1 par rapport à l'amine.

T A B L E A U V

Cinétique de l'isomérisation $\text{CH}_3=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CN}$
 en présence de diéthylamine dans l'éther diéthylique.

Expérience N°	Température °C	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹
13	0,2 ± 0,2	0,088 ± 0,007
14	9,5 ± 0,1	0,134 ± 0,005
15	-2,5 ± 0,1	0,073 ± 0,004
E = 7,7 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 7 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = - 45 ue à 9,5°C		

T A B L E A U VI

Cinétique de l'isomérisation $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CN}$
en présence de diéthylamine dans l'éther diéthylique.

Expérience N°	Température °C	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹
16	9,5 ± 0,1	0,025
17	15,0 ± 0,1	0,034
18	22,5 ± 0,1	0,052
E = 10,5 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 10 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = - 39 ue à 9,5°C		

T A B L E A U VII

Cinétique de l'isomérisation $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
en présence de diéthylamine dans l'éther diéthylique.

Expérience N°	Température °C	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹
19	0,2 ± 0,2	0,013
20	9,5 ± 0,1	0,016
21	15,0 ± 0,1	0,021
E = 5,2 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 4,6 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = - 58 ue à 9,5°C		

T A B L E A U VIII

Cinétique de l'isomérisation $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
 en présence de diéthylamine dans l'éther diéthylique.

Expérience N°	Température °C	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹
22	9,5 ± 0,1	0,0027
23	15,0 ± 0,1	0,0035
24	22,5 ± 0,1	0,0047
E = 6,5 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 6 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = - 57 ue à 9,5°C		

T A B L E A U IX

Cinétique de l'isomérisation $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)-\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)-\text{COOC}_2\text{H}_5$
 en présence de diéthylamine dans l'éther diéthylique.

Expérience N°	Température °C	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹
25	9,5 ± 0,1	0,0082
26	15,0 ± 0,1	0,0114
27	25,0 ± 0,1	0,0163
E = 7 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 6,5 Kcal.mole ⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = - 53 ue à 9,5°C		

2°) Influence de la base.

Les constantes de vitesse obtenues avec différentes bases catalyseur

dans les isomérisations, pour un même solvant et à une température constante, des nitriles 1a, 3a et 7a et des esters 1b, 3b et 7b sont rassemblées dans le tableau X.

Nous avons fait figurer dans ce tableau le pourcentage de dérivé cis formé de façon à traduire l'aspect stéréochimique de ces transformations.

T A B L E A U X

Influence de la base

		1a ⁽¹⁾	1b ⁽¹⁾	3a ⁽²⁾	3b ⁽³⁾	7a ⁽³⁾	7b ⁽³⁾
Pipéridine	Expérience N°	28	33				
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	0,44	0,60.10 ⁻²				
	% cis	65	20				
Diéthylamine	Expérience N°	29	34	38	43	48	53
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	2,85.10 ⁻²	0,56.10 ⁻²	1,74	0,90	0,89	0,092
	% cis	65	15	10	0	90	100
Butylamine	Expérience N°	30	35	39	44	49	54
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	0,39.10 ⁻²	0,79.10 ⁻³	0,93	0,51	1,16	0,039
	% cis	60	15	11	0	90	100
Isopropylamine	Expérience N°			40	45	50	55
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹			0,24	0,35	0,78	0,032
	% cis			9	0	88	100
Triéthylamine	Expérience N°	31	36	41	46	51	56
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	0,84.10 ⁻²	0,31.10 ⁻²	0,12	0,09	0,032	0,012
	% cis	65	21	10	0	95	100
Diisopropylamine	Expérience N°	32	37	42	47	52	57
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	0,42.10 ⁻²	0,12.10 ⁻²	0,079	0,12	0,12	0,011
	% cis	60	15	10	0	90	100

(1) Solvant : Acétonitrile ; Température : 40,0 ± 0,1°C

(2) Solvant : Ether diéthylique ; Température : 24,7 ± 0,1°C

(3) Solvant : THF ; Température : 24,7 ± 0,1°C

La nature de la base peut influencer sur le déroulement de la réaction de deux façons ; elle peut provoquer une variation :

- de la stéréosélectivité de la réaction,
- de la vitesse de la transformation.

En fait, on constate que la nature de la base aminée n'a pratiquement aucune influence sur les proportions des produits crotoniques cis et trans formés dans l'isomérisation tant des nitriles 1a, 3a et 7a que des esters 1b, 3b et 7b.

Par contre, la vitesse de la transformation dépend de la nature de l'amine :

a) La vitesse de la réaction est sensible à l'encombrement stérique du catalyseur employé. Les expériences N° 29 et 32 montrent que l'isomérisation, lorsqu'elle est catalysée par la diéthylamine, est 7 fois plus rapide que lorsqu'elle a lieu en présence de diisopropylamine. Cette accélération ne peut être attribuée qu'à une diminution de l'encombrement stérique lorsqu'on passe de la diisopropylamine à la diéthylamine. De même, la réaction est, en présence de triéthylamine (expérience N° 31), 3 fois moins rapide que lorsqu'elle est effectuée en présence de diéthylamine, et ce, bien que la densité électronique sur l'atome d'azote soit supérieure pour l'amine tertiaire. L'isopropylamine est, pour sa part, un catalyseur 4 fois moins actif que la butylamine (expériences N° 39 et 40).

b) Bien que moins encombrées, les amines primaires accélèrent moins la réaction que ne le font les amines secondaires (expériences N° 29 et 30). Ceci pourrait être dû à une différence de solvatation des différentes espèces (26) : Les amines primaires peuvent se lier à deux molécules de solvant par les deux atomes d'hydrogène portés sur l'atome d'azote, leur réactivité est ainsi diminuée par l'écran que constituent alors les molécules de solvant vis à vis du doublet de l'atome d'azote.

3°) Etude de l'influence du solvant.

Les constantes de vitesse pour les isomérisations des produits 1a, 1b, 3a, 3b, 7a et 7b, réalisées dans des solvants divers en présence d'une même base et à température constante, sont rassemblées dans le tableau XI.

T A B L E A U X I

Influence du solvant.

		<u>1a</u> ⁽¹⁾	<u>1b</u> ⁽¹⁾	<u>3a</u> ⁽²⁾	<u>3b</u> ⁽³⁾	<u>7a</u> ⁽⁴⁾	<u>7b</u> ⁽³⁾
HMPT	Expérience N°	58	66	75	82		
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	5,20.10 ⁻¹	1,34.10 ⁻¹	(6)	(8)		
	% cis	68	18	10	0		
DMSO	Expérience N°	59	67				
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	6,76.10 ⁻¹	2,07.10 ⁻¹				
	% cis	67	13				
DMF	Expérience N°	60	68	76	83		
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	1,90.10 ⁻¹	3,72.10 ⁻²	(6)	(9)		
	% cis	68	15	7	0		
Acétonitrile	Expérience N°	61	69	77	84		
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	2,11.10 ⁻²	4,11.10 ⁻³	(7)	2,47		
	% cis	65	15	7	0		
Acétone	Expérience N°	62	70	78	85	89	94
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	8,70.10 ⁻³	1,41.10 ⁻³	7,36	1,99	2,37	4,60.10 ⁻²
	% cis	68	20	6	0	82	100
THF	Expérience N°	63	71	79	86	90	95
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	2,18.10 ⁻³	2,43.10 ⁻⁴	0,32	0,35	0,89	3,01.10 ⁻²
	% cis	79	20	9	0	90	100
Monoglyme	Expérience N°	64	72	80	87	91	96
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	2,77.10 ⁻³	3,80.10 ⁻⁴	0,61	0,84	1,26	4,52.10 ⁻²
	% cis	77	25	12	0	90	100
Ether diéthylique	Expérience N°			81	88	92	
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹			0,0098	0,0136	5,87.10 ⁻²	
	% cis			10	0	94	
Oxyde d'isopropyle	Expérience N°	65	73			93	97
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹	1,19.10 ⁻³	(5)			4,86.10 ⁻²	1,31.10 ⁻³
	% cis	83				92	100
Dioxanne	Expérience N°		74				
	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹		(5)				
	% cis						

(1) base : diéthylamine, température 35,0 ± 0,1°C. (2) base : triéthylamine, température -1,0 ± 0,1°C. (3) base : diéthylamine, température 0,2 ± 0,2°C. (4) base : diéthylamine, température 24,7 ± 0,1°C. (5) réaction très lente pour a = 0,1272 mole.l⁻¹ et b = 0,1575 mole.l⁻¹. (6) réaction instantanée pour a = 0,093 mole.l⁻¹ et b = 0,027 mole.l⁻¹. (7) réaction terminée en 5 mn pour a = 0,093 mole.l⁻¹ et b = 0,027 mole.l⁻¹. (8) réaction instantanée pour a = 0,07149 mole.l⁻¹ et b = 0,04159 mole.l⁻¹. (9) réaction terminée en 5 mn pour a = 0,06913 mole.l⁻¹ et b = 0,04432 mole.l⁻¹.

L'isomérisation du nitrile 3a, réalisée dans les mêmes conditions que celle du nitrile 1a (expérience N° 1) est instantanée.

Nous n'avons pu déterminer les valeurs des constantes de vitesse pour les composés 7a et 7b dans des solvants fortement polaires tels que l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF) ou l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT). En effet, dans de tels milieux, la réaction de prototropie est perturbée par une réaction d'élimination conduisant à la formation de dérivés alléniques (51), lesquels peuvent donner une réaction d'addition avec l'amine primaire ou secondaire et conduire au dérivé β -aminocrotonique correspondant. On peut toutefois préciser que la réaction d'isomérisation du nitrile β -chlorovinylacétique 7a est beaucoup plus rapide que celle réalisée dans les mêmes conditions à partir du nitrile vinylacétique 1a (diéthylamine, acétonitrile, $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$) : 59 % de produit vinylacétique 7a ont réagi après 5 mn de réaction.

Quel que soit le solvant au sein duquel on opère, la stéréochimie de la réaction n'est pas sensiblement modifiée.

Les constantes de vitesse les plus élevées sont obtenues lorsque les réactions sont effectuées dans l'acétonitrile, le DMF, le DMSO et l'HMPT, qui sont des solvants ionisants et fortement polaires (30, 31). Nous pensons que l'augmentation de la valeur de la constante de vitesse est due à une diminution de l'énergie d'activation de la réaction. Le solvant peut intervenir dans ce phénomène par son pouvoir ionisant et son pouvoir solvatant :

Le solvant ionisant facilite l'hétérolyse de la liaison $\text{C}_\alpha\text{-H}$.

Par ailleurs, dans l'hypothèse où l'état intermédiaire fait intervenir un complexe fortement polarisé, hypothèse que nous justifierons par la suite, ce complexe est d'autant mieux solvatoé que le solvant est plus polaire. L'énergie de solvation apportée au système diminue alors l'énergie d'activation de la réaction.

La vitesse de la réaction est d'autant plus grande que le solvant est plus basique, à deux exceptions près :

- La réaction effectuée dans le DMSO est légèrement plus rapide que celle réalisée au sein d'HMPT (expériences N° 58 et 59) bien que ce dernier soit plus basique. L'augmentation de la vitesse est alors probablement due à la plus grande polarité du DMSO.

- De même, l'acétonitrile est certainement moins basique que l'acétone ; sa polarité est supérieure, ce qui explique la plus grande rapidité de la réaction effectuée dans ce premier solvant (expériences N° 61 et 62).

4°) Isomérisation par prototropie des acides 1c, 3c et 7c.

Ces réactions ne sont envisagées que d'un point de vue qualitatif, leur étude cinétique étant impossible en raison de la simultanéité de l'isomérisation et de la salification de l'acide par la base.

Une solution d'acide 1c (0,01195 mole) dans l'acétonitrile (50 cm³), en présence de diéthylamine (0,02007 mole) laissée une semaine à 35,0 ± 0,1°C n'est transformée qu'à 29 %. En fin de réaction on obtient un mélange d'acides 2c cis et trans ; le rapport 2c cis / 2c trans est égal à 0,064.

Dans les mêmes conditions, une solution d'acide 3c laissée une semaine à température ambiante est totalement transformée, la réaction conduit au seul acide 4c trans.

Dans un but préparatif, et afin d'étudier l'évolution stéréochimique de la réaction, nous avons effectué la transformation en utilisant une solution aqueuse de soude comme agent de prototropie : L'acide 1c, en solution aqueuse 0,23 N, chauffé à 70-100°, est totalement isomérisé par une solution de soude 0,4 N en 15 heures. Le rapport 2c cis / 2c trans est égal à 0,042. L'acide 3c, traité de la même manière, est isomérisé en 2 h 30 ; la réaction conduit au seul acide 4c trans. Dans les mêmes conditions, la réaction effectuée sur l'acide 7c est également pratiquement terminée au bout de 2 h 30 ; seul l'acide 8c cis se forme.

La réaction, effectuée dans un mélange d'eau (50 %) et d'HMPT (50 %), est beaucoup plus rapide : Une solution 0,23 N en acide 1c et 0,4 N en soude, chauffée à 70-100°, est totalement transformée au bout de 5 heures. Le rapport 2c cis / 2c trans est égal à 0,042.

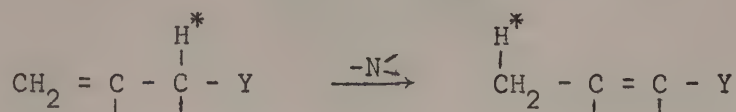
La stéréochimie de la réaction n'est pas modifiée.

5°) Echange isotopique.

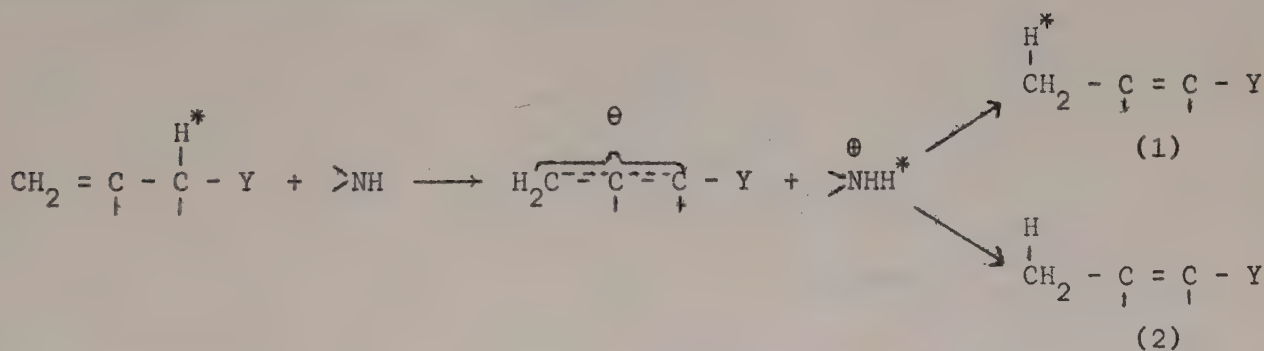
Les résultats cinétiques que nous avons obtenus pour l'isomérisation catalysée par une amine des composés de structure vinylacétique sont en accord avec le mécanisme généralement admis pour les prototropies catalysées par les

bases en milieu aprotique. La réaction correspond à un transfert d'hydrogène par l'intermédiaire d'un carbanion. Deux possibilités sont à envisager concernant la fixation du proton sur le carbanion :

a) La réaction peut être strictement intramoléculaire, on retrouve alors en position γ sur le dérivé crotonique le proton initialement fixé en position α sur le dérivé vinylacétique. Tel est nécessairement le cas lorsque la prototropie est provoquée par une amine tertiaire comme la triéthylamine, dans un solvant non donneur de protons.



b) La réaction catalysée par une amine primaire ou secondaire peut être totalement ou partiellement intermoléculaire, le proton attaquant le carbanion en position γ pouvant provenir de l'amine :



Afin d'élucider ce problème, nous avons suivi par RMN le déroulement de la réaction d'isomérisation de l' α -chlorovinylacétate d'éthyle, au sein d'éther diéthylique anhydre, en employant comme catalyseur la diéthylamine N-deutériée. Si la réaction est strictement intramoléculaire, seul l'ester $\text{CH}_3\text{-CH=CCl-COOC}_2\text{H}_5$ doit être formé. Si l'amine participe à la protonation du carbanion, on doit obtenir un mélange des esters non deutérié et deutérié $\text{CH}_3\text{-CH=CCl-COOC}_2\text{H}_5$ et $\text{CH}_2\text{D-CH=CCl-COOC}_2\text{H}_5$, ou éventuellement l'ester deutérié seul.

Nous avons effectué trois expériences correspondant à trois rapports différents des concentrations C_1 en ester et C_2 en base ($C_1/C_2 = 3,7$;

$C_1/C_2 = 1,5$; $C_1/C_2 = 0,9$). Nous n'avons jamais constaté un échange de deutérium, l'ester non deutérié ayant toujours été le seul identifié. La prototropie est donc strictement intramoléculaire.

En conséquence, l'intervention d'un mécanisme concerté tel que celui représenté ci-dessous est à rejeter.

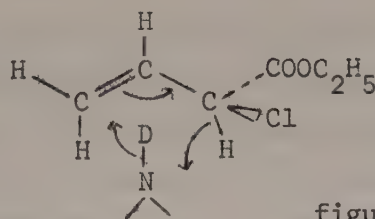


figure 1

Par contre, le caractère intramoléculaire de la réaction s'accorde avec l'intervention d'un complexe de transition dans lequel le proton se trouve partiellement lié aux atomes de carbone C_1 et C_3 et à l'atome d'azote :

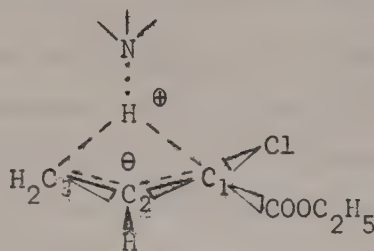


figure 2

II - DISCUSSION.

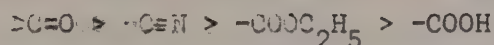
Les résultats de nos études cinétiques montrent clairement que l'isomérisation, catalysée par une amine, des composés à structure vinylacétique 1, 3, 5 et 7, en produits de structure crotonique 2, 4, 6 et 8, correspond à un transfert d'hydrogène par l'intermédiaire d'un complexe à caractère de carbanion, l'étape déterminant la vitesse correspondant à la formation de ce complexe. Deux facteurs principaux permettent l'arrachement du proton en position α par rapport au groupement fonctionnel Y :

a) D'une part, le caractère fortement électro attractif du groupement Y rend plus acide l'hydrogène porté par l'atome de carbone α , facilitant ainsi la formation du carbanion par attaque des amines.

b) D'autre part, la perte du proton en position α permet, par l'intermédiaire de l'orbitale p de l'atome de carbone α , la délocalisation de la charge sur l'ensemble de la molécule.

La fixation d'un proton sur le carbanion intermédiaire se fait préférentiellement sur l'atome de carbone γ de façon à obtenir le dérivé le plus conjugué.

L'hétérolyse de la liaison $C_{\alpha}-H$ est fonction du pouvoir attracteur d'électrons du groupement fonctionnel Y. Si nous comparons les expériences N° 1, 7 et 10, nous constatons que la réaction d'isomérisation de la cétone 1d est 2,5 fois plus rapide que celle du nitrile 1a, elle-même 5,1 fois plus rapide que celle de l'ester 1b. L'isomérisation de l'acide 1c est très lente. Ces résultats sont en accord avec le classement des groupements par pouvoir attracteur croissant :



Cet ordre de réactivité des groupements fonctionnels est le même que celui qui conditionne la réactivité des alcools dans l'addition de Michael sur les dérivés vinyliques du type $RR'C=CR''Y$ (32) (Y = groupe attracteur).

L'influence de l'atome d'halogène sur la vitesse de la réaction est particulièrement nette. Elle se traduit par une accélération considérable de la vitesse de la transposition. La substitution en position α est la plus favorable à la prototropie : L'isomérisation du nitrile α -chlorovinylacétique 3a est 5,3 fois plus rapide que celle du nitrile β -chlorovinylacétique 7a (expériences N° 14 et 16). Deux propriétés de l'atome de chlore peuvent expliquer l'accélération observée :

a) En position α , il facilite par effet inductif l'hétérolyse de la liaison $C_{\alpha}-H$. Il contribue, d'autre part, à la stabilisation de l'anion allylique par conjugaison de ses doublets non partagés avec la charge négative de l'ion.

b) Si l'atome de chlore est en position β , son effet inductif joue un rôle beaucoup moins important pour l'hétérolyse de la liaison $C_{\alpha}-H$ que dans le cas précédent. Par contre, la délocalisation de ses doublets libres stabilise le carbanion allylique comme précédemment. L'accélération, moins importante que celle observée chez les dérivés α -substitués, se trouve ainsi justifiée.

Les expériences N° 20 et 25 montrent que l'isomérisation de l'ester 3b est 1,9 fois plus rapide que celle de l'ester 5b. L'effet électromère de l'atome de chlore est inférieur à celui du groupement éthylthio. Cependant, l'électronégativité certainement plus faible de l'atome de soufre par rapport à l'atome de chlore fait que le groupement éthylthio a un effet inductif plus faible, ce qui justifie une isomérisation plus lente.

Entropies d'activation. Energies d'activation.

On peut noter que, dans les différentes séries étudiées, l'entropie d'activation est toujours très fortement négative*. Ceci suggère un état de transition très ordonné, hypothèse en accord avec l'intervention d'un complexe de transition du type proposé page 18.

Les valeurs très fortement négatives des entropies d'activation s'accordent avec les faibles valeurs des énergies d'activation. Nous avons montré que la formation du carbanion était grandement favorisée par la délocalisation de la charge négative entre les électrons π de la double liaison et ceux des groupements fonctionnels. Nous avons également mis l'accent sur la grande solvation du système par les solvants aprotiques. Ces divers effets contribuent à stabiliser l'état intermédiaire et font que la formation du carbanion ne requiert finalement qu'une énergie relativement peu importante.

Evolution stéréochimique des réactions.

Toutes les réactions de ~~prototropie~~ étudiées sur les produits 1, 3, 5 et 7 sont des réactions stéréosélectives : Elles conduisent préférentiellement à un composé crotonique de configuration cis ou trans selon la nature du produit de départ.

Préalablement à toute discussion, nous devons rappeler que les produits obtenus au cours de ces réactions sont cinétiquement contrôlés. Nous avons en effet vérifié que, dans les conditions expérimentales adoptées,

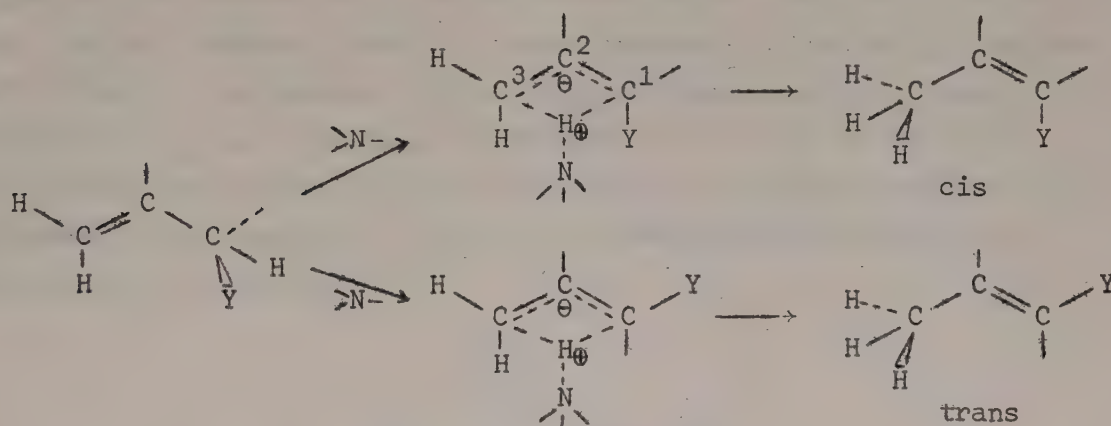
* Ces valeurs sont en accord avec les résultats publiés par Takémura (53) pour l'isomérisation en milieu basique de l'antrone en anthranol, prototropie dont l'énergie d'activation est égale à -41,3 ue.

chaque produit crotonique formé provient uniquement de l'isomérisation du composé vinylacétique et non d'une isomérisation cis - trans ultérieure.

Dans toutes les réactions, la stéréosélectivité est pratiquement indépendante des conditions expérimentales.

Nous avons montré que la réaction d'isomérisation de l' α -chloro-vinylacétate d'éthyle est une réaction totalement intramoléculaire. Il semble raisonnable de penser que, dans des conditions identiques, il en est de même pour les transpositions effectuées au départ des autres dérivés vinylacétiques.

Tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus s'accordent alors avec le mécanisme suivant :



SCHEMA II

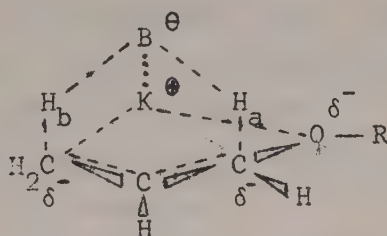
Dans l'étape déterminant la vitesse de la réaction, la base s'empare d'un proton pour former un complexe de transition à caractère de carbanion. Chez ce dernier, le proton se trouve partiellement lié à l'atome d'azote et aux atomes de carbone C₁ et C₃ ; en outre, les trois atomes de carbone sont dans un même plan de façon à permettre une délocalisation maximum de la charge négative sur l'ensemble de la molécule.

Au départ d'un composé de structure vinylacétique, deux complexes de transition stéréoisomères peuvent prendre naissance, l'un de configuration cis conduisant au dérivé crotonique cis, l'autre de configuration trans conduisant au dérivé crotonique trans. Il est par ailleurs vraisemblable que de tels intermédiaires sont fortement solvatés.

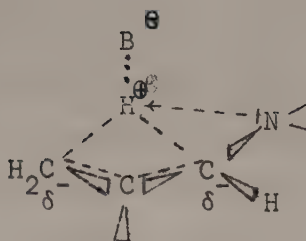
La stabilité thermodynamique relative des deux complexes de

transition l'un par rapport à l'autre détermine directement les proportions respectives des isomères crotoniques cis et trans : Le plus abondant de ces derniers prend naissance par l'intermédiaire du complexe thermodynamiquement favorisé.

Plusieurs mémoires traitent de la stéréochimie des réactions de prototropie et des facteurs susceptibles de stabiliser les anions allyliques. Bank (39) admet que, contrairement aux oléfines, l'anion allylique cis dérivé du butène-1 serait thermodynamiquement plus stable que son isomère trans en raison des interactions pôle - dipôle que présente la forme allylique cis. Ces interactions sont à rapprocher de celles invoquées par Crump (40) pour expliquer la plus grande stabilité des chloropropènes cis. Price (9a) et Prosser (9b) ont constaté, lors de l'isomérisation d'éthers allyliques par le *tert*-butylate de potassium la formation préférentielle de l'éther propénylique cis ; ils justifient ce résultat par un état de transition complexe auquel participent l'anion allylique et le cation métallique (K^+), le déplacement du proton de H_a à H_b étant rendu stéréospécifique par la participation du cation K^+ :



Dans l'isomérisation en milieu basique (amidure de sodium, HMPT) d'allylamine, Rivière et Lattes (8c) puis Caubère (8d) obtiennent préférentiellement les propénylamine cis. Rivière et Lattes (8c) justifient leurs résultats par l'intervention d'un complexe dans lequel la base transmet le proton d'un site négatif à un autre site négatif, la très grande stéréosélectivité de la réaction étant alors liée à la proximité de l'hétéroatome et du proton. La configuration privilégiée serait celle où l'atome d'azote serait situé du côté du proton transmis, permettant ainsi l'établissement d'un caractère partiel de liaison donneur - accepteur :



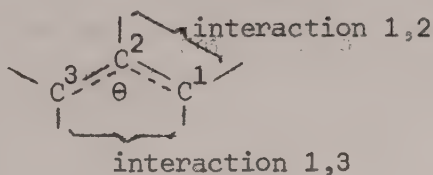
Pour leur part, Caubère et Hochu (8d) pensent que l'hétéroatome situé en position cis participerait à l'arrachement du proton. Enfin, pour Cram (19a), les interactions stériques entre les divers substituants seraient le facteur dominant contrôlant la stabilité relative des ions allyliques cis et trans.

Toutes ces conclusions prouvent, comme l'indiquent Andrac et Prévost (27), "qu'on ne peut rattacher la transposition allylique à un mécanisme unique et classique".

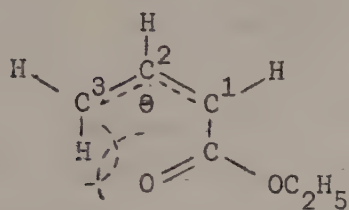
Dans notre cas, l'état énergétique des intermédiaires que nous avons proposés dépend de plusieurs facteurs :

- a) Il est d'autant plus faible que la charge négative du carbanion est mieux délocalisée sur l'ensemble de la molécule. Donc, toute interaction stérique entre les divers substituants qui crée un empêchement à la planéité du carbanion augmente l'énergie de l'intermédiaire.
- b) Il dépend également des interactions dipolaires qui peuvent s'établir entre certains substituants du carbanion.
- c) La stabilité du complexe intermédiaire peut être la conséquence d'une interaction entre le proton migrant et un hétéroatome du système allylique (cf. complexe de Rivière et Lattes schématisé ci-dessus).

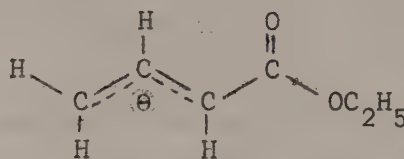
Deux types d'interactions stériques peuvent affecter la stabilité de l'ion allylique (38) : Les interactions 1,2 des substituants dirigés vers le haut, et les interactions 1,3 des substituants dirigés vers le bas :



Lorsque l'atome de carbone C_2 est substitué par un atome d'hydrogène, les interactions 1,3 contrôlent la stabilité de l'ion. Ce point de vue est en accord avec les résultats obtenus pour l'isomérisation des produits vinylacétiques 1b, 1c et 1d. Les modèles font apparaître chez l'anion cis un encombrement stérique dû aux groupements $COOC_2H_5$, $CO-C_2H_5$ ou COO^- et à l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone C_3 , encombrement que ne présente pas l'anion de géométrie trans :



anion cis



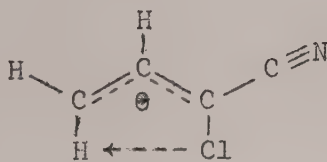
anion trans

L'intermédiaire trans est donc énergétiquement le plus stable.

Les interactions 1,3 sont par contre beaucoup moins importantes lorsque le groupement fonctionnel est le groupement CN ; on conçoit, dès lors, que l'isomérisation du nitrile vinylacétique 1a puisse conduire au nitrile 2a cis. L'intermédiaire cis issu du produit 1a pourrait, en outre, être stabilisé par l'établissement, au niveau du complexe intermédiaire, d'une liaison partielle de type donneur - accepteur entre le groupement $C\equiv N$ et le proton.

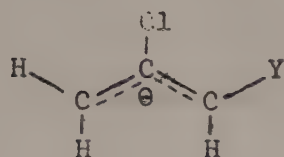
Dans l'isomérisation des dérivés α -substitués 3b, 3c et 5b, les interactions stériques 1,3 peuvent également être citées en faveur de la stabilisation de l'intermédiaire trans.

Une interaction 1,3 de type donneur - accepteur entre l'atome de chlore et l'atome d'hydrogène pourrait participer à la stabilisation de l'intermédiaire trans et justifier l'obtention prépondérante du nitrile α -chlorocrotonique 4a trans au départ du nitrile α -chlorovinylacétique 3a :

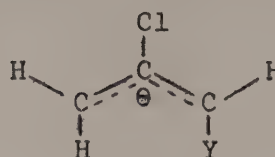


anion trans

Chez les intermédiaires issus des produits β -chlorovinylacétiques 7, les interactions 1,2 peuvent devenir importantes et favoriser l'anion de géométrie cis :



anion trans



anion cis

Lorsque $Y = CN$, l'ion cis est favorisé en raison de la forte répulsion électrostatique qui s'exerce entre le groupement nitrile et l'atome de chlore dans l'anion trans. Si $Y = COOC_2H_5$ ou COO^- , les interactions 1,2 à la fois d'ordre stérique et électrostatique sont très certainement plus importantes que les interactions stériques 1,3. Cette situation justifie l'évolution de la réaction vers l'obtention d'un dérivé β -chlorocrotonique cis.

CHAPITRE II - TRANSPOSITION DES DERIVES DE L'ACIDE

VINYLACETIQUE, SUBSTITUES EN POSITION γ .

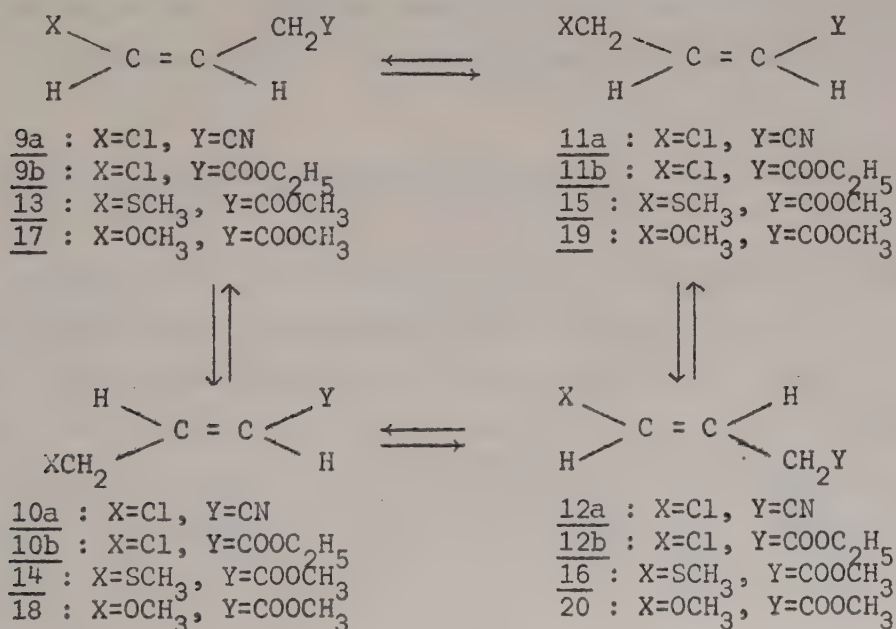
Pour les équilibres du type



Y représentant un groupement attracteur d'électrons, plusieurs auteurs ont signalé le rôle important joué par le substituant Z. Par effet inductif ou mésomère, le substituant Z est susceptible de stabiliser la structure I au dépens de la structure II.

Dans le but de préciser ce phénomène, nous avons étudié le comportement en milieu basique des nitriles γ -chlorovinylacétiques, des γ -chlorovinylacétates d'éthyle, des γ -méthoxyvinylacétates de méthyle et des γ -méthylthiovinylacétates de méthyle, cis et trans.

En principe, de tels dérivés devaient s'équilibrer avec leurs isomères crotoniques :



Antérieurement à notre travail, le problème de l'isomérisation des nitriles γ -chlorovinylacétiques avait été abordé par Bruylants (33). En traitant un mélange des nitriles γ -chlorovinylacétiques cis et trans par du phénate de sodium, l'auteur signale obtenir, au côté de nitrile γ -phénoxy-crotonique (10%), le nitrile γ -chlorocrotonique cis 11a (25%) et le nitrile γ -chlorocrotonique trans (65%).

Dans un mémoire récent, Hine (17) donne la composition de l'équilibre obtenu entre les méthylthio-4 buténoates de méthyle isomères. Il aborde également l'étude des méthoxy-4 buténoates de méthyle ; il ne donne cependant qu'une description qualitative des différentes transpositions.

Dans la première partie de ce chapitre, nous étudierons les réactions d'isomérisation des nitriles et esters γ -chlorés.

La deuxième partie sera consacrée à la transposition des méthylthio-4 buténoates de méthyle.

Dans une troisième partie, nous rassemblerons les résultats obtenus au départ des méthoxy-4 buténoates de méthyle.

Enfin, la quatrième partie sera consacrée à une discussion des résultats obtenus.

L'évolution des réactions d'isomérisation est suivie par chromatographie en phase vapeur, le dosage des différents composés étant effectué par mesure de l'aire des pics, après étalonnage de l'appareil.

I - ETUDE DES γ -CHLOROBUTENES NITRILES ET ESTERS.

L'interconversion des quatre nitriles et esters est étudiée dans le système triéthylamine - acétonitrile. Un tel milieu exclut toute possibilité de réactions secondaires telles que la substitution de l'atome de chlore par le nucléophile ou son addition sur les dérivés crotoniques. Cependant, l'amine tertiaire peut former avec le substrat un sel d'ammonium quaternaire, cette réaction est toujours très lente et ne perturbe nullement l'étude de la transposition.

1°) *Equilibration des nitriles et esters γ -chlorovinylacétiques cis 9 et trans 12 et γ -chlorocrotoniques cis 11 et trans 10.*

Les nitriles et esters 9, 10, 11 et 12 ont été équilibrés, à différentes températures, par la triéthylamine au sein d'acétonitrile. Nous avons constaté que la vitesse d'équilibration dépend de la nature du nitrile ou de l'ester mis en oeuvre, de la température à laquelle est effectuée la réaction et de la concentration en base catalyseur. Les proportions des produits à l'équilibre, indiquées ci-dessous, sont par contre indépendantes des facteurs précédents :

Nitriles	{	<u>9a</u> $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ cis	13%	Esters	{	<u>9b</u>	16%
		<u>10a</u> $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ trans	55%			<u>10b</u>	71%
		<u>11a</u> $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ cis	26%			<u>11b</u>	4%
		<u>12a</u> $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ trans	6%			<u>12b</u>	9%

(Ces pourcentages ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur et résonance magnétique nucléaire).

2°) *Etude de l'isomérisation des nitriles γ -chlorovinylacétiques cis 9a et trans 12a et γ -chlorocrotoniques cis 11a et trans 10a.*

Nous avons rassemblé dans le tableau XII les résultats cinétiques obtenus pour l'isomérisation des quatre chlorobutènenitriles isomères. Les constantes k sont du second ordre, les réactions d'isomérisation auxquelles elles correspondent sont précisées dans le texte.

Des quatre nitriles étudiés, le nitrile γ -chlorovinylacétique cis 9a est celui dont l'isomérisation est la plus rapide. Dès les premiers instants de la réaction on observe la formation de son isomère γ -chlorocrotonique trans 10a. Les nitriles γ -chlorocrotonique cis 11a et γ -chlorovinylacétique trans 12a n'apparaissent que beaucoup plus lentement (tableau XIII).

Nous avons calculé par la méthode de Benson (36) la vitesse avec laquelle le nitrile 9a s'équilibre avec son isomère 10a. Le tableau XII indique la valeur de la constante du second ordre obtenue pour trois températures (expériences 98, 101 et 103).

T A B L E A U X I I

Constantes de vitesse d'isomérisation des nitriles γ -chlorovinylacétiques
cis 9a et trans 12a, et γ -chlorocrotoniques cis 11a et trans 10a.

Expérience N°	Produit de départ	Température °C	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹
98	<u>9a</u>	0,0 ± 0,1	0,24
99	<u>10a</u>	"	0,056
100	<u>12a</u>	"	0,0087
101	<u>9a</u>	30,0 ± 0,1	1,49
102	<u>10a</u>	"	0,35
103*	<u>9a</u>	40,0 ± 0,1	1,83
104**	<u>10a</u>	"	0,43
105	<u>11a</u>	"	0,021
106***	<u>12a</u>	"	0,11

* E = 9 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 8,4 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = -39 ue à 40°C
 ** E = 9 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 8,4 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = -42 ue à 40°C
 *** E = 10 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 9,4 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = -33 ue à 40°C

T A B L E A U X I I I

Isomérisation du nitrile γ -chlorovinylacétique cis 9a
(Température : 40,0°C ; concentration nitrile : a = 0,1068 mole.l⁻¹ ;
concentration base : b = 0,00936 mole.l⁻¹)

t	0	30 mn	4h	24 h	24 jours	équilibre
% <u>9a</u>	100	63	20	16	14,5	12
% <u>10a</u>	0	36	76	68	62	55
% <u>11a</u>	0	1	4	13	20	26
% <u>12a</u>	0	0	0	3	3,5	7

Lorsqu'on effectue l'équilibration au départ de nitrile γ -chlorocrotonique trans 10a on constate que le nitrile 9a se forme beaucoup plus rapidement que ses isomères 11a et 12a (tableau XIV).

T A B L E A U X I V

Isomérisation du nitrile γ -chlorocrotonique trans 10a
(Température : 40,0°C ; a = 0,1077 mole.l⁻¹ ; b = 0,00952 mole.l⁻¹)

t	0	30 mn	3 h	5 h	25 h	14 jours	équilibre
% <u>9a</u>	0	9	14,5	17,5	16	15	13,5
% <u>10a</u>	100	91	84,5	81,5	73	63	53
% <u>11a</u>	0	0	0,5	0,5	9	18	27
% <u>12a</u>	0	0	0,5	0,5	2	4	6,5

Les valeurs de la constante de vitesse k indiquées sur le tableau XII pour les expériences 99, 102 et 104 correspondent aux vitesses d'isomérisation du second ordre du nitrile 10a en son isomère 9a à trois températures.

Le nitrile γ -chlorovinylacétique trans 12a s'isomérisise plus lentement que ses deux isomères 9a et 10a. La constante de vitesse correspondant à la disparition du nitrile γ -chlorovinylacétique trans 12a au cours de l'équilibration a été mesurée à deux températures différentes (expériences 100 et 106 du tableau XII).

L'examen de l'évolution de cette réaction (tableau XV) montre que les nitriles 10a et 11a sont initialement formés, l'isomère 9a n'apparaissant qu'au bout d'un temps relativement long.

Les expériences réalisées au départ des nitriles γ -chlorovinylacétique cis 9a et γ -chlorocrotonique trans 10a nous ont montré que ces deux produits s'équilibraient rapidement. Par ailleurs, la vitesse d'isomérisation

T A B L E A U X V

Isomérisation du nitrile γ -chlorovinylacétique trans 12a
(température : 40,0°C ; a = 0,1093 mole.l⁻¹ ; b = 0,02076 mole.l⁻¹)

t	0	30 mn	1 h 45	3 h	6 h	7 h	23 h	7 jours	équilibre
% <u>9a</u>	0	0	1,6	3	4,4	5	8,5	11,5	14
% <u>10a</u>	0	2	7	13	18,6	21	36	48	53
% <u>11a</u>	0	5	16	19	29	31	39	31,5	28
% <u>12a</u>	100	93	75,4	65	48	43	16,5	9	5
<u>10a/9a</u>			4,4	4,3	4,3	4,2	4,2	4,2	4,25

du nitrile γ -chlorocrotonique cis 11a étant très faible, (expérience 105 du tableau XII), le nitrile 10a qui prend naissance au départ du produit 12a se forme exclusivement au dépens de ce dernier, le dérivé 9a provient donc uniquement de l'isomérisation du nitrile 10a.

L'équilibration du nitrile γ -chlorocrotonique cis 11a est très lente (expérience 105 du tableau XII); l'étude de l'évolution dans le temps des rapports 9a / 10a et 12a / 10a suggère que seuls les nitriles γ -chlorovinylacétiques cis 9a et trans 12a sont directement formés à partir du composé 11a, le nitrile γ -chlorocrotonique trans 10a provenant des isomérisations simultanées des composés 9a et 12a (tableau XVI page 32).

3°) Etude de l'isomérisation des γ -chlorovinylacétates d'éthyle cis 9b et trans 12b, et des γ -chlorocrotonates d'éthyle cis 11b et trans 10b.

Les tableaux suivants (XVII, XVIII, XIX et XX) résument l'évolution des isomérisations au départ des quatre esters.

T A B L E A U XVI

Isomérisation du nitrile γ -chlorocrotonique cis 11a
 (température : 40,0°C ; a = 0,1093 mole.l⁻¹ ; b = 0,04062 mole.l⁻¹)

t	0	2 h	3 h	6 h	23 h	16 jours	équilibre
% <u>9a</u>	0	4	5	7	11	13	14
% <u>10a</u>	0	13	20	27	40	50	53,5
% <u>11a</u>	100	77	66	55	40	29	26
% <u>12a</u>	0	6	9	11	9	8	6,5
<u>9a/10a</u>		0,30	0,25	0,26	0,27	0,26	0,24
<u>12a/10a</u>		0,46	0,45	0,41	0,22	0,16	0,11

T A B L E A U XVII

Isomérisation du γ -chlorovinylacétate d'éthyle cis 9b
 (température : 40,0°C ; concentration ester : a = 0,09246 mole.l⁻¹ ;
 concentration base : b = 0,07036 mole.l⁻¹).

t	0	30 mn	2 h 30	18 h	équilibre
% <u>9b</u>	100	67	25	17,5	16,5
% <u>10b</u>	0	33	75	74	72,5
% <u>11b</u>	0	0	0	2,5	3,5
% <u>12b</u>	0	0	0	6,0	7,5

T A B L E A U XVIII

Isomérisation du γ -chlorocrotonate d'éthyle trans 10b
 (température : 40,0°C ; a = 0,0883 mole.l⁻¹ ; b = 0,0566 mole.l⁻¹)

t	0	35 mn	3 h	18 h	équilibre
% <u>9b</u>	0	10	18	17	16
% <u>10b</u>	100	90	80	78	71
% <u>11b</u>	0	0	0	1	3
% <u>12b</u>	0	0	2	4	10

T A B L E A U XIX

Isomérisation du γ -chlorocrotonate d'éthyle cis 11b
 (température : 40,0°C ; a = 0,07632 mole.l⁻¹ ; b = 0,04227 mole.l⁻¹)

t	0	30 mn	2 h	6 h 30	24 h	10 jours
% <u>9b</u>	0	0	0	0	4,5	12
% <u>10b</u>	0	0	0	3,5	21	53
% <u>11b</u>	100	92	76	55	29	13
% <u>12b</u>	0	8	24	40,5	45,5	22

T A B L E A U XX

Isomérisation du γ -chlorovinylacétate d'éthyle trans 12b
 (température : 40,0°C ; a = 0,09255 mole.l⁻¹ ; b = 0,07212 mole.l⁻¹)

t	0	45 mn	4 h	7 h	76 h	équilibre
% <u>9b</u>	0	0	3,5	5	13,5	15,5
% <u>10b</u>	0	3	17	23	61	69
% <u>11b</u>	0	4	13	15	9	5,5
% <u>12b</u>	100	93	66,5	57	16,5	10

Les valeurs des constantes de vitesse d'isomérisation des esters 9b, 10b et 12b sont données dans le tableau XXI (page 35) pour trois températures. La constante de vitesse pour l'isomérisation de l'ester 11b a seulement été mesurée à 40,0°C.

Le γ -chlorovinylacétate d'éthyle cis 9b et le γ -chlorocrotonate d'éthyle trans 10b s'équilibrent rapidement (tableaux XVII et XVIII). L'ester 10b est vraisemblablement le seul produit cinétique formé au dépens de son isomère 9b.

L'isomérisation du γ -chlorovinylacétate d'éthyle trans 12b est comparable en tous points à celle du nitrile γ -chlorovinylacétique trans 12a : L'ester 12b donne naissance aux isomères 11b et 10b, ce dernier s'isomérisé partiellement en ester 9b (tableau XX).

L'isomérisation du γ -chlorocrotonate d'éthyle cis 11b (tableau XIX) produit initialement le seul ester 12b. Le γ -chlorocrotonate d'éthyle trans 10b qui apparaît très lentement provient très certainement de l'isomérisation postérieure de l'ester 12b. Quant à l'ester 9b, il apparaît dans le mélange réactionnel lorsque le taux de son isomère 10b est suffisant pour que le

T A B L E A U X X I

Constantes de vitesse d'isomérisation des γ -chlorovinylacétates d'éthyle cis 9b et trans 12b, et des γ -chlorocrotonates d'éthyle cis 11b et trans 10b.

Expérience N°	Produit de départ	Température °C	k l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹
107	<u>9b</u>	28,0 ± 0,1	0,097
108	<u>10b</u>	"	0,022
109	<u>12b</u>	"	0,011
110	<u>9b</u>	35,0 ± 0,1	0,13
111	<u>10b</u>	"	0,029
112	<u>12b</u>	"	0,016
113*	<u>9b</u>	40,0 ± 0,1	0,18
114**	<u>10b</u>	"	0,041
115	<u>11b</u>	"	0,027
116***	<u>12b</u>	"	0,019

* E = 9,5 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 8,9 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = -41 ue à 40°C.
 ** E = 9,5 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 8,9 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = -45 ue à 40°C.
 *** E = 8,1 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta H^\ddagger$ = 7,5 Kcal.mole⁻¹ ; $\Delta S^\ddagger$ = -50 ue à 40°C

rapport 10b / 9b soit égal au rapport d'équilibre.

Les γ -chlorobuténoates de méthyle ont le même comportement que les γ -chlorobuténoates d'éthyle.

4°) Discussion des résultats.

Examinons la stabilité thermodynamique des quatre isomères : Les dérivés crotoniques sont, à l'équilibre, en plus grande quantité que leurs

isomères insaturés en bout de chaîne. L'effet mésomère du groupement fonctionnel Y (nitrile ou ester) est certainement très supérieur à celui de l'atome de chlore, la stabilisation d'une double liaison en position α d'un tel groupement est donc supérieure à celle d'une double liaison en position α d'un halogène ; ceci justifie la formation préférentielle des dérivés $\alpha\beta$ -insaturés. Par ailleurs, comparativement aux esters, les formes crotoniques des nitriles sont en quantité légèrement plus abondantes. Ce fait traduit un caractère mésomère supérieur pour la fonction nitrile par rapport à la fonction ester.

Nos résultats montrent que le nitrile γ -chlorocrotonique cis 11a est thermodynamiquement moins stable que son isomère trans 10a. Cette constatation peut être justifiée par des phénomènes d'interactions stériques et électrostatiques : La configuration cis représentée sur la figure 3 est très défavorisée en raison d'une importante interaction stérique entre l'atome de chlore et le groupement fonctionnel CN :

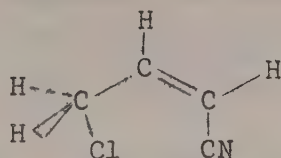


figure 3

Une telle interaction n'apparaît pas chez l'isomère trans 10a. L'interaction stérique étant d'autant plus grande que le groupement fonctionnel est plus encombrant, il est normal de constater que la quantité de γ -chlorocrotonate d'éthyle cis 11b obtenue à l'équilibre est inférieure à celle du nitrile γ -chlorocrotonique cis 11a.

Nous avons par ailleurs constaté que la stabilité des dérivés γ -chlorovinyl-acétiques cis 9 est supérieure à celle de leurs isomères trans 12. Ce fait peut être justifié par une interaction de type donneur - accepteur entre un atome d'hydrogène fixé sur l'atome de carbone C_1 et l'atome de chlore. Une telle interaction attractive ne peut pas être présentée par le composé de structure trans 12. Un phénomène de ce type a été proposé (37) pour

expliquer l'existence d'orthochlorophénol *cis*, composé tout à fait comparable à notre dérivé 9 quant à la disposition des cinq atomes concernés (figure 4).

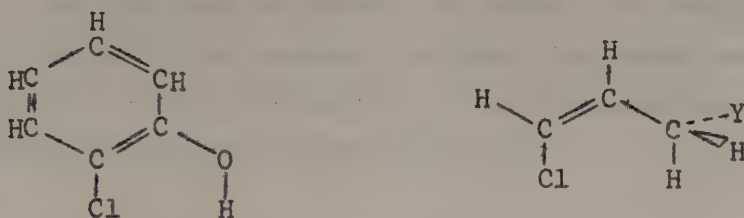


figure 4

II - ETUDE DE L'ISOMERISATION DES γ -METHYLTHIOVINYLACETATES DE METHYLE *CIS* 13 ET *TRANS* 16, ET DES γ -METHYLTHIOCROTONATES DE METHYLE *CIS* 15 ET *TRANS* 14.

L'évolution de la réaction d'isomérisation de chacun des quatre isomères 13, 14, 15 et 16 n'a jamais été étudiée ; par contre, la position de l'équilibre entre ces quatre composés a été établie par Hine (17), en traitant un mélange riche en chacun des produits 13, 14 et 16 par la triéthylamine au sein d'alcool *tert*-butylique. Hine indique obtenir à l'équilibre :

24 % de γ -méthylthiovinylacétate de méthyle *cis* 13
 42 % de γ -méthylthiocrotonate de méthyle *trans* 14
 34 % de γ -méthylthiovinylacétate de méthyle *trans* 16.

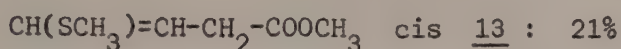
Il signale comme incertaine la présence dans le mélange de petites quantités de γ -méthylthiocrotonate de méthyle *cis* 15.

Afin de préciser ce dernier point, nous avons répété l'expérience de Hine, sur l'ester 14 ; nous avons pu alors mettre en évidence de façon certaine la formation du γ -méthylthiocrotonate de méthyle *cis* 15. Le mélange obtenu à l'équilibre a la composition suivante :

γ -méthylthiovinylacétate de méthyle *cis* 13 : 20%
 γ -méthylthiocrotonate de méthyle *trans* 14 : 41%
 γ -méthylthiovinylacétate de méthyle *trans* 16 : 37%
 γ -méthylthiocrotonate de méthyle *cis* 15 : 2%

Dans un but comparatif, nous avons réalisé la transposition des quatre γ -méthylthiobuténoates de méthyle sous l'influence de triéthylamine au sein d'acétonitrile.

Quel que soit le produit de départ, sa transposition conduit à la formation de ses trois isomères. Au bout d'un temps variable en fonction de la température et de la concentration en base, les quatre esters sont équilibrés dans les proportions suivantes :



Ces pourcentages, qui ont été confirmés par étude du spectre de Résonance Magnétique Nucléaire du mélange obtenu à l'équilibre, sont très voisins de ceux obtenus dans l'isomérisation au sein d'alcool *tert*-butylique.

La figure 5 représente l'évolution, en fonction du temps, de la réaction d'isomérisation du γ -méthylthiocrotonate de méthyle trans 14. Elle montre que ce composé donne naissance, de façon simultanée, aux γ -méthylthiovinylacétates de méthyle cis 13 et trans 16 ; l'isomère 13 se forme le plus rapidement. Le dérivé 15 provient pour sa part, de l'isomérisation de l'un ou des deux produits 13 et 16. On note de plus que l'isomère 13 présente un maximum dans sa concentration pour un temps t qui, dans les conditions de notre expérience (concentration en base $b = 0,058 \text{ mole.l}^{-1}$, température = $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$), est de vingt heures environ.

Si nous ne tenons pas compte de la présence du dérivé 15 dans le mélange, ce qui est justifié pour un temps de réaction inférieur à trente heures, l'évolution de la réaction se traduit par le schéma suivant :

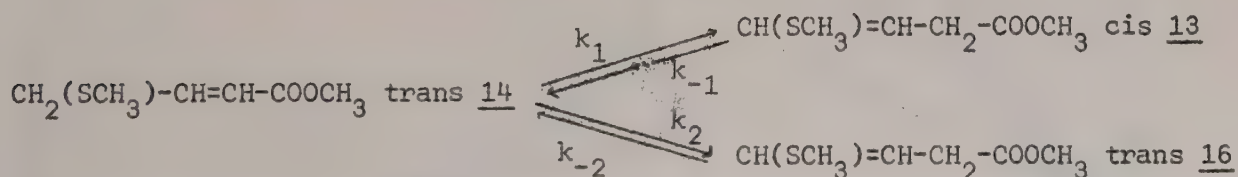
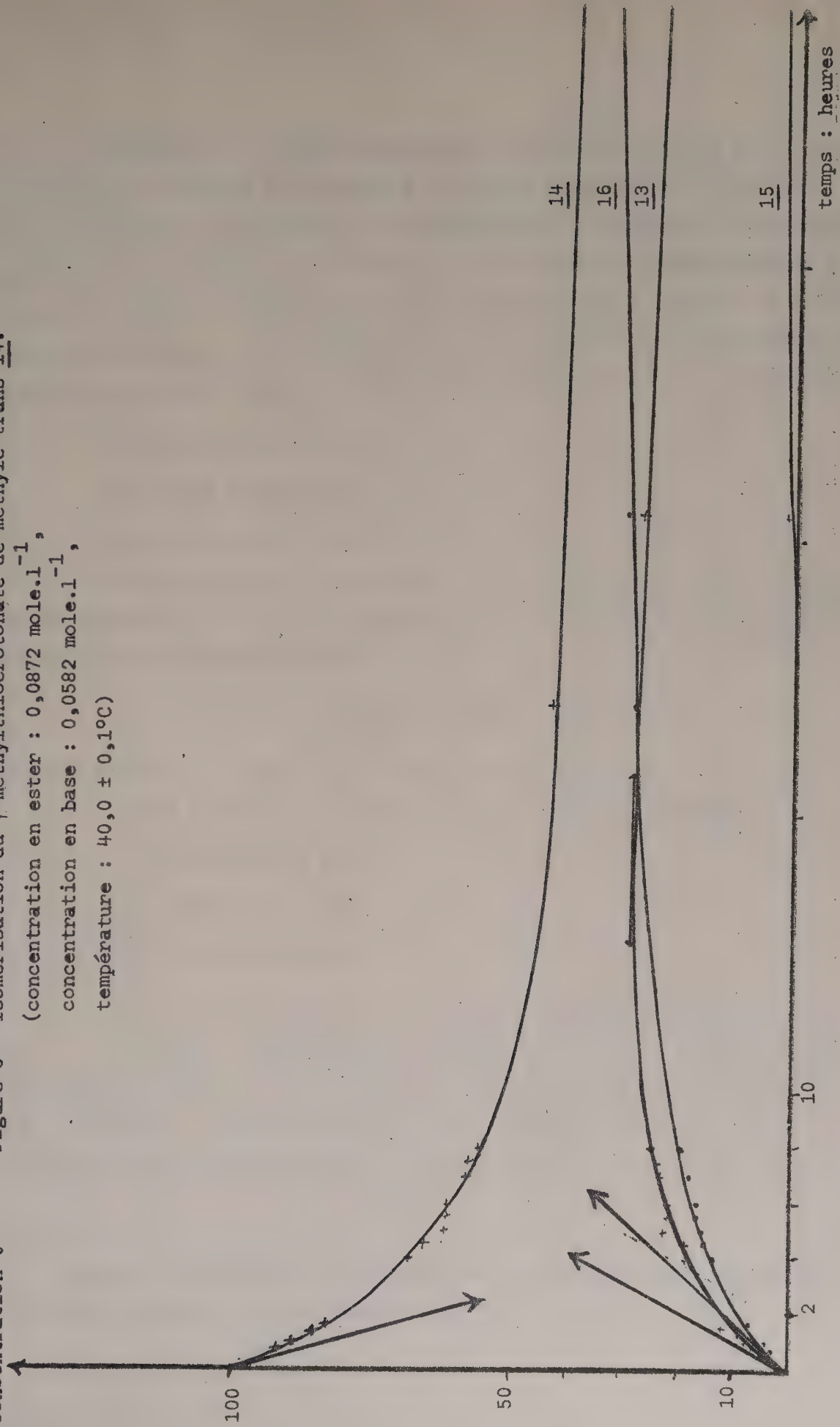


Figure 5 - Isomérisation du γ -méthylthiocrotonate de méthyle trans 14.
 (concentration en ester : $0,0872 \text{ mole.l}^{-1}$,
 concentration en base : $0,0582 \text{ mole.l}^{-1}$,
 température : $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$)



Au temps $t = 0$, les concentrations en esters 13 et 16 sont nulles. La pente de la tangente à l'origine à la courbe représentant la variation de la concentration en produit 13 en fonction du temps permet de déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1 . On calcule de la même manière, à partir des courbes représentant, en fonction du temps, d'une part la variation de la concentration en ester 16, d'autre part la variation de la concentration en produit de départ 14, les constantes de vitesse k_2 et $k = k_1 + k_2$. A la température de $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ on trouve :

$$k = 0,043 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

$$k_1 = 0,026 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

$$k_2 = 0,016 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

Si nous admettons que l'isomère 15 ne provient pas de la transposition du composé 13, ce que nous justifierons par la suite, la concentration en ester 13 est maximum lorsque :

$$k_1 [14] = k_{-1} [13] \quad (*)$$

On trouve ainsi $k_{-1} = 0,047 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$, à $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

A $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$k_1 = 0,018 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

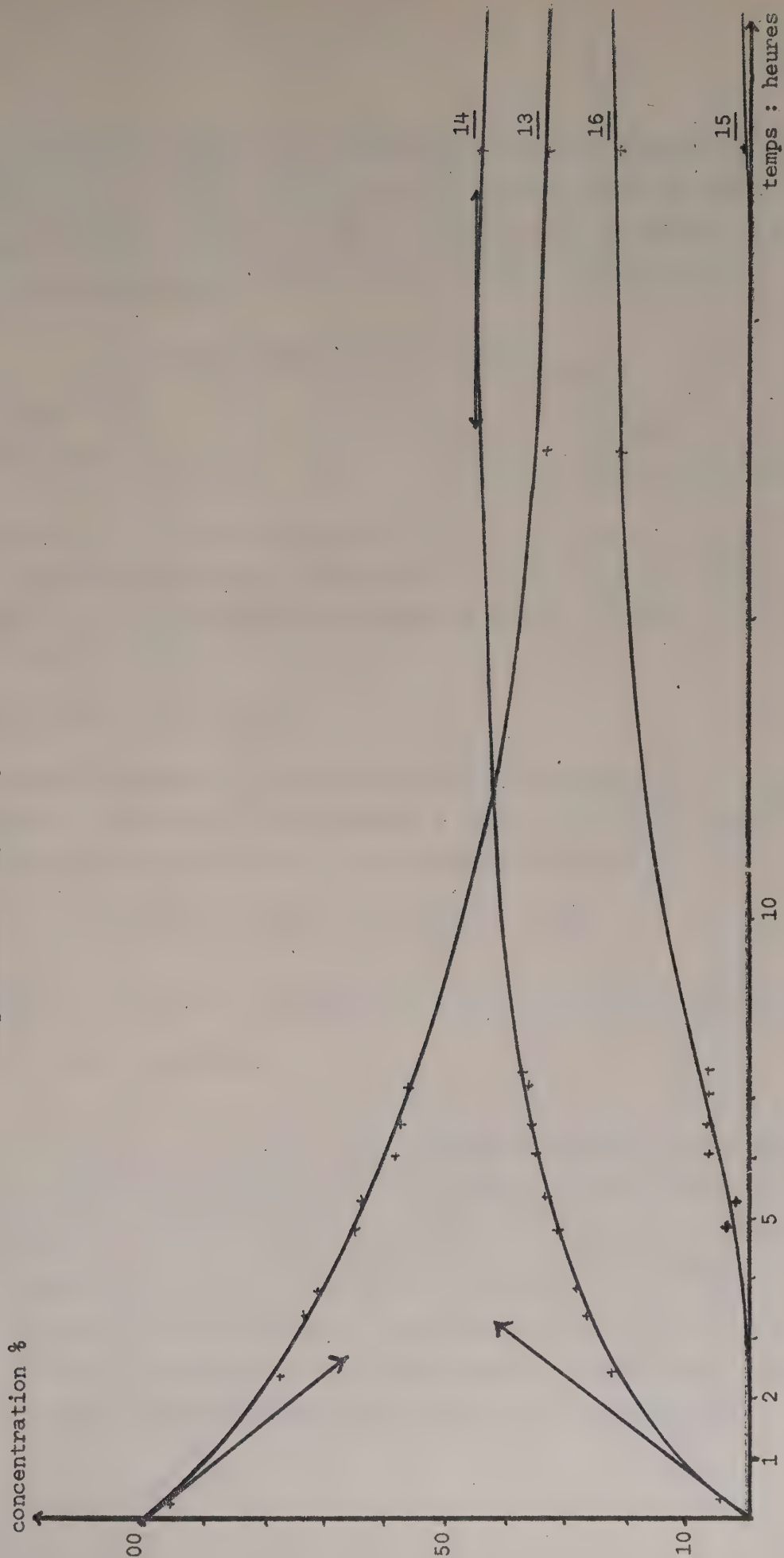
$$k_2 = 0,011 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0,033 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

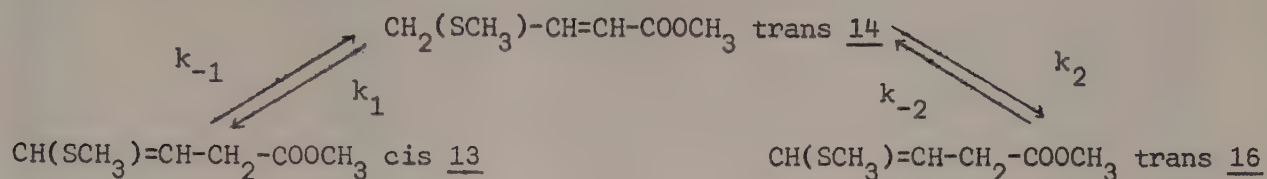
Nous avons représenté sur la figure 6 l'évolution, en fonction du temps, de la réaction d'isomérisation réalisée au départ du γ -méthylthiovinylacétate de méthyle cis 13. Seul le γ -méthylthiocrotonate de méthyle trans 14 naît de la transformation en milieu basique de l'ester 13. Le γ -méthylthiovinylacétate de méthyle trans 16 provient pour sa part de

(*) Le symbole $[14]$ signifie concentration en ester 14 ; nous adopterons cette notation pour la suite de notre exposé.

Figure 6 - Isomérisation du γ -méthylthiovinylacétate de méthyle cis 13.
 (concentration en ester : $0,075 \text{ mole.l}^{-1}$,
 concentration en base : $0,057 \text{ mole.l}^{-1}$,
 température : $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$)



l'isomérisation du produit 14. Il ne nous est pas possible, d'après le seul examen du graphique, de savoir à partir de quel isomère, 14 ou 16, provient le γ -méthylthiocrotonate de méthyle cis 15. Si l'on ne tient pas compte de sa présence dans le milieu réactionnel, on peut traduire l'évolution de la réaction par le schéma suivant :



Au temps $t = 0$, la concentration en ester 14 est nulle. A partir des tangentes à l'origine aux courbes représentant les variations des concentrations en dérivés 13 et 14 en fonction du temps on déduit la valeur de k_{-1} , déterminée à $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$:

$$k_{-1} = 0,043 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

De plus, la courbe représentant les variations de la concentration en isomère 14 en fonction du temps passe par un maximum. A cet instant la concentration en isomère 15 est nulle. Nous pouvons alors écrire la relation :

$$k_{-1} [\underline{13}] + k_{-2} [\underline{16}] = k_1 [\underline{14}] + k_2 [\underline{14}]$$

On calcule ainsi la valeur de la constante de vitesse k_{-2} , à $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$:

$$k_{-2} = 0,016 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

L'allure générale de la réaction d'isomérisation du γ -méthylthiovinylacétate de méthyle trans 16 est représentée sur la figure 7. Les γ -méthylthiocrotonates de méthyle 14 et 15 prennent naissance directement à partir de l'ester 16 ; le γ -méthylthiovinylacétate de méthyle cis 13 ne provient pas, pour sa part, de l'isomérisation du produit de départ 16 (figure 7'), sa formation est vraisemblablement due à la transposition des esters 14 et 15 ou de l'un seulement de ces deux produits. Nous avons montré que l'ester crotonique trans 14 donne naissance au produit 13 avec une

Figure 7 : Isomérisation du γ -méthylthiovinylacétate
de méthyle trans 16.
(concentration en ester : $0,063 \text{ mole.l}^{-1}$,
concentration en base : $0,072 \text{ mole.l}^{-1}$,
température : $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$)

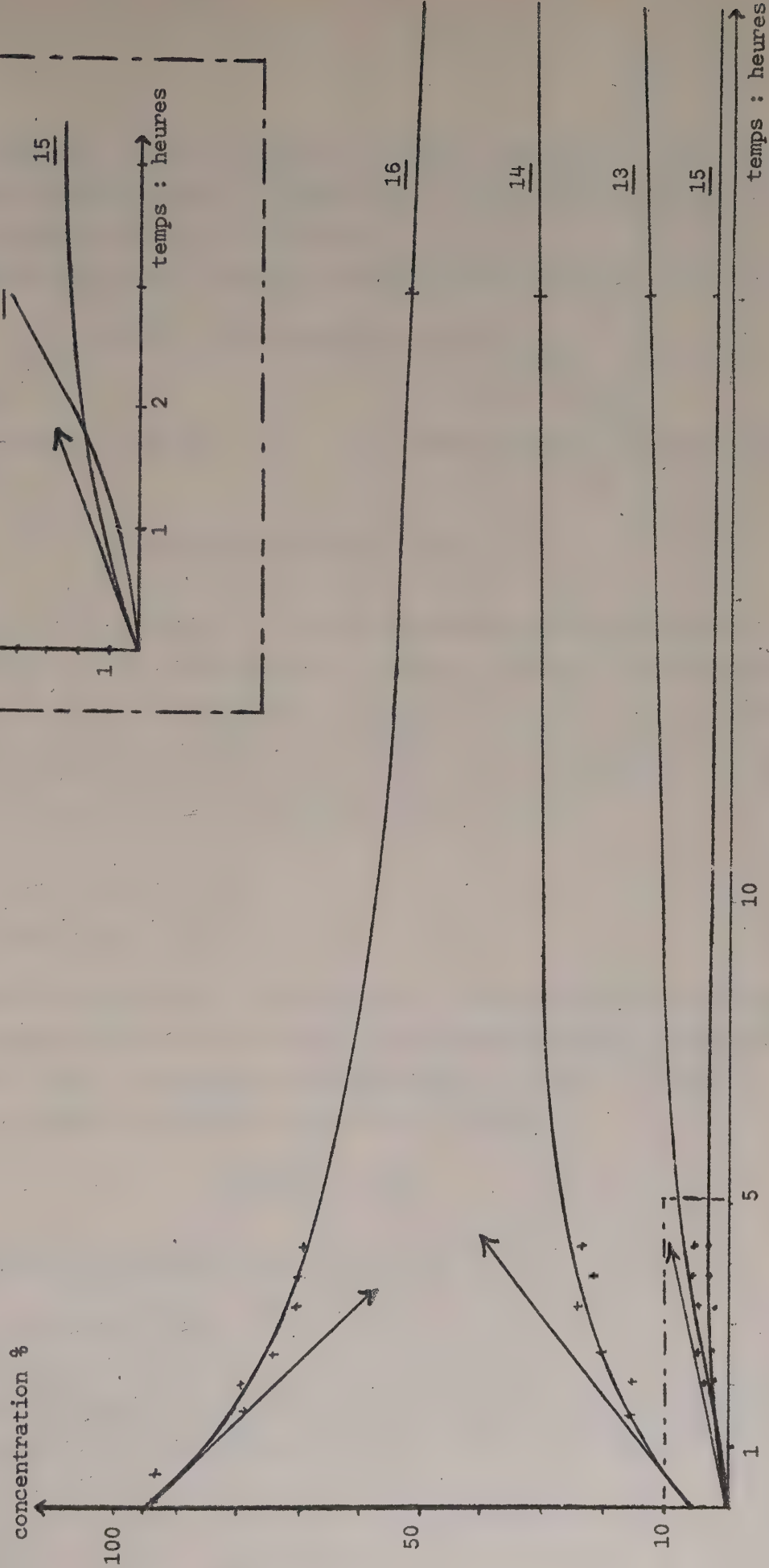
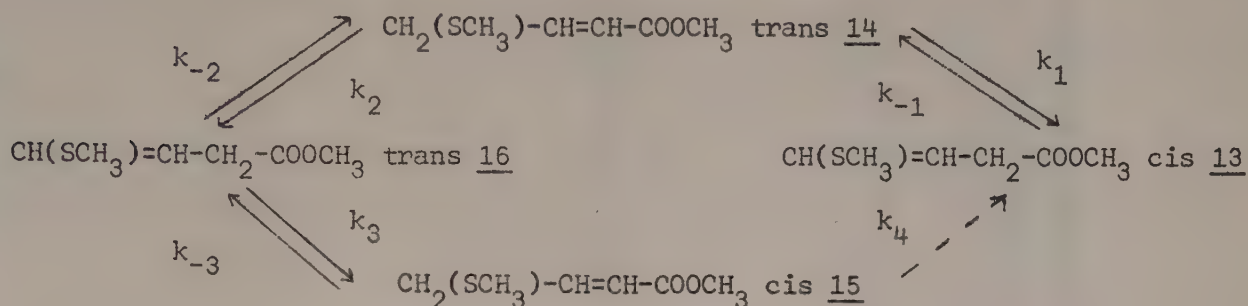


Figure 7' : Agrandissement de la figure 7.

constante de vitesse k_1 ; nous ne pouvons pas encore préciser si l'ester crotonique cis 15 se transforme, ou non, en dérivé 13 ; nous savons seulement que l'isomérisation inverse 13 $\rightarrow$ 15 n'a pas lieu.

Le schéma réactionnel suivant traduit l'évolution de cette réaction :



Les diverses constantes de vitesse déterminées graphiquement dans cette isomérisation sont peu précises car à l'instant initial la concentration relative de l'ester 14, bien que faible, n'est pas nulle ; de plus, la quantité relative d'isomère 15 dans le mélange réactionnel est toujours très faible, elle ne dépasse pas 4 %. Nous donnons cependant à titre indicatif les valeurs des différentes constantes ainsi déterminées, à $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$:

$$k_{-2} = 0,019 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

$$k_3 = 0,003 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

La courbe représentant la variation de la concentration en ester 15 en fonction du temps passe par un maximum. Si nous admettons que la constante de vitesse k_4 est nulle, ce que nous justifierons par la suite, au temps correspondant au maximum la relation suivante est vérifiée :

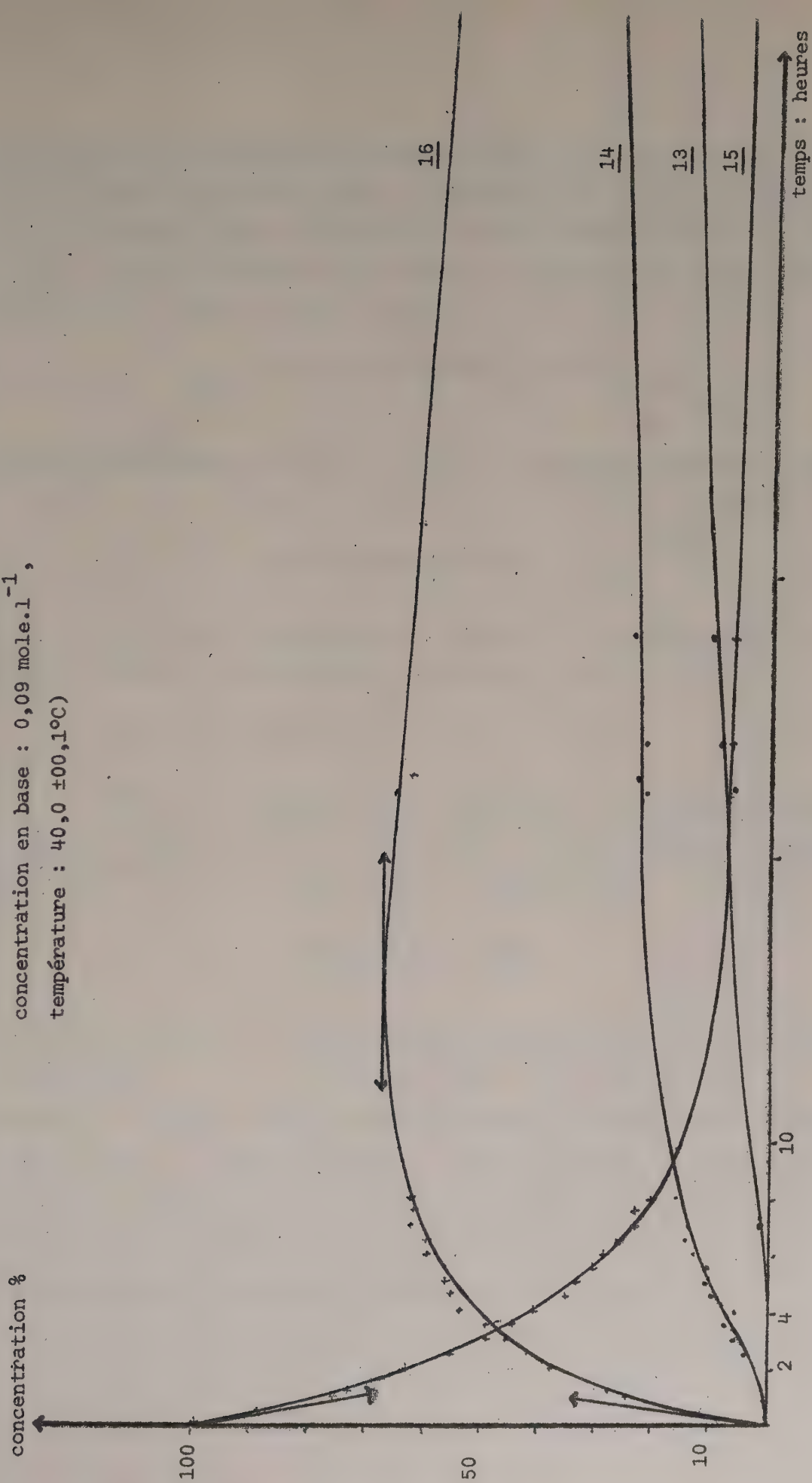
$$k_3 [16] = k_{-3} [15]$$

On trouve la valeur de la constante de vitesse k_{-3} , à $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$:

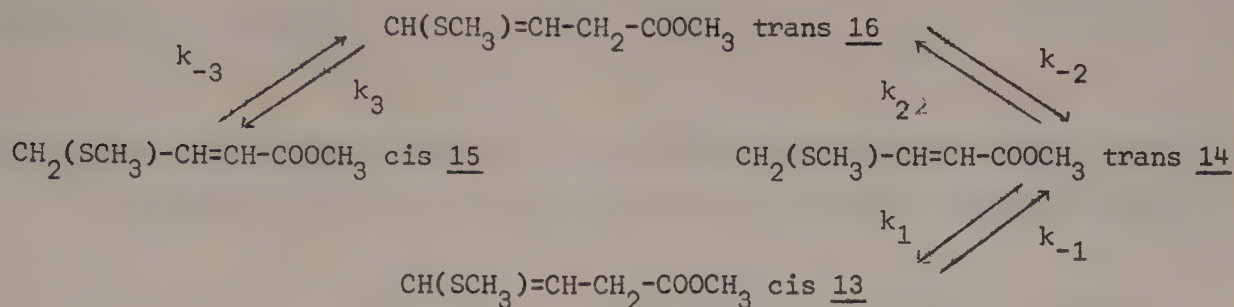
$$k_{-3} = 0,06 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

La figure 8 représente l'évolution de la réaction d'isomérisation du γ -méthylthiocrotonate de méthyle cis 15. Seul le γ -méthylthiovinylacétate de

Figure 8 : Isomérisation du γ -méthylthiocrotonate de méthyle cis 15.
 (concentration en ester : $0,09 \text{ mole.l}^{-1}$,
 concentration en base : $0,09 \text{ mole.l}^{-1}$,
 température : $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$)



méthyle trans 16 est formé directement à partir de son isomère 15. Nous avons vu d'autre part que l'ester 16 peut s'isomériser en γ -méthylthiocrotonate de méthyle trans 14, lequel peut donner le γ -méthylthiovinylacétate de méthyle cis 13. Le schéma réactionnel qui traduit la formation des quatre isomères à partir de l'ester 15 est donc le suivant :



La dérivation graphique des fonctions $[15] = f(t)$ et $[16] = f(t)$ permet de calculer la valeur de k_{-3} . On trouve, à $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$:

$$k_{-3} = 0,055 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

Nous avons rassemblé dans le tableau XXII les valeurs des constantes de vitesse obtenues au cours de cette étude, pour des réactions réalisées au sein d'acétonitrile et catalysées par la triéthylamine.

T A B L E A U XXII

Température °C	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_{-3}
$40,0 \pm 0,1$	0,026	0,046	0,016	0,017	0,003	0,06
$35,0 \pm 0,1$	0,018	0,033	0,011			

Les constantes de vitesse sont exprimées en $\text{l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$

Les γ -méthylthiovinylacétates de méthyle sont, à l'équilibre, en plus grande quantité que leurs isomères α,β -insaturés. Ceci traduit un caractère mésomère supérieur du groupement méthylthio par rapport au groupement méthoxycarbonyle.

Les arguments précédemment invoqués pour expliquer les stabilités relatives des dérivés γ -chlorés peuvent également s'appliquer aux γ -méthylthio-buténoates de méthyle.

III - ETUDE DE L'ISOMERISATION DES γ -METHOXYVINYLACETATES DE METHYLE CIS 17 ET TRANS 20, ET DES γ -METHOXYCROTONATES DE METHYLE CIS 19 ET TRANS 18.

Hine (17) a montré que l'isomérisation du γ -méthoxycrotonate de méthyle trans 18 se produit si on emploie un catalyseur basique plus fort que celui utilisé pour la transposition de son homologue sulfuré 14. L'isomérisation peut être réalisée par du méthylate de potassium dans de l'alcool *tert*-butylique. Dans de telles conditions Hine observe la formation prépondérante de γ -méthoxyvinylacétate de méthyle cis 17. Ce produit est accompagné de son isomère trans 20, de traces de produit de départ 18 et de diméthoxy-3,4 butanoate de méthyle formé par addition de Michael sur l'ester crotonique. Le rapport de la quantité de γ -méthoxyvinylacétate de méthyle cis 17 à la quantité de γ -méthoxycrotonate de méthyle trans 18, que Hine donne comme rapport à l'équilibre, est $\frac{17}{18} = 50/1$.

La réaction de Michael perturbant, en milieu alcoolique, la transposition, nous avons repris l'étude de l'isomérisation des esters 17 et 18 en utilisant comme solvant l'acétonitrile et comme réactif la triéthylamine.

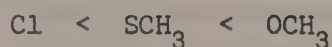
A 40°C la réaction est extrêmement lente, tant au départ de l'ester 17 que de l'ester 18. A 120°C l'isomérisation est beaucoup plus rapide : Chauffé 72 heures à cette température, l'ester 18 est partiellement isomérisé, principalement en dérivé 17. Le rapport à l'équilibre de la quantité d'ester 17 à la quantité d'ester 18 est $\frac{17}{18} = 3$. L'isomérisation effectuée au départ de l'ester 17 dans les mêmes conditions conduit à des résultats identiques.

Ces résultats indiquent que la stabilité des γ -méthoxyvinylacétates de méthyle est nettement supérieure à celle des γ -méthoxycrotonates de méthyle. Ce fait peut se justifier par le caractère mésomère plus élevé du groupement méthoxy par rapport au groupement méthoxycarbonyle.

IV - DISCUSSION DES RESULTATS.

1°) Stabilité thermodynamique comparée des esters γ -substitués.

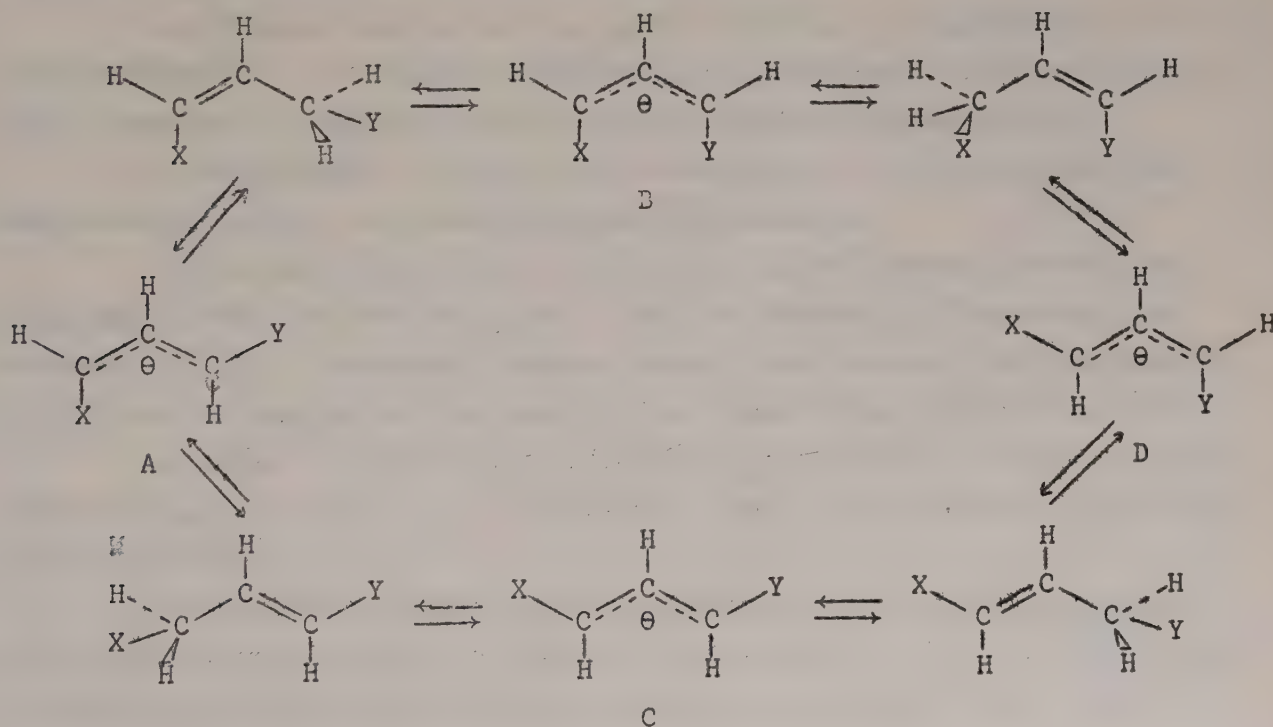
Le pourcentage d'isomère β,γ -insaturé obtenu à l'équilibre traduit l'aptitude du substituant X situé en position γ à stabiliser par effet mésomère la double liaison. Si nous comparons les esters γ -chlorés aux esters γ -thiométhoxylés et aux esters γ -méthoxylés, le caractère mésomère + M des substituants varie dans l'ordre :



Ce classement est en accord avec celui proposé par Ingold (20). L'effet mésomère des électrons non partagés des atomes de soufre ou d'oxygène rend compte de nos résultats.

2°) Evolution stéréochimique.

L'interprétation donnée page 21 (Schéma II) peut être valablement étendue au cas des dérivés γ -substitués ; pour ces derniers il est possible d'envisager le mécanisme d'isomérisation suivant :



Les carbanions sont, comme dans le cas précédent, liés en position 1 et 3 par des liaisons hydrogène que nous n'avons pas fait figurer sur le schéma.

Chaque produit, par arrachement d'un proton sous l'action de la base donne naissance à deux ions différant uniquement l'un de l'autre par leur configuration géométrique. Les carbanions ainsi formés peuvent donner naissance par capture d'un proton, à deux isomères selon que le proton se fixe en position 1 ou en position 3. La délocalisation de la charge du carbanion étant maximum lorsque sa configuration est plane, l'interconversion directe de deux carbanions semble exclue. L'existence de carbanions allyliques stéréoisomères en tant qu'espèces distinctes a d'ailleurs été prouvée par Cram (38) lors d'une étude concernant l'isomérisation en milieu basique des diphényl-1,3 butènes-1.

D'autre part, chaque produit ne peut donner naissance qu'à deux ions : En effet, à partir du nitrile 9a par exemple, la formation directe des ions C ou D, impliquerait une rotation autour de la liaison C_2-C_3 , éventualité que nous devons rejeter. Donc, à partir d'un même produit deux complexes intermédiaires de géométrie proche de celle des carbanions prennent naissance, l'intermédiaire le plus stable se formant le plus rapidement.

Les vitesses auxquelles les quatre isomères se transposent, ainsi que leurs différences de stabilité thermodynamique, permettent de tirer des conclusions concernant la stabilité relative des carbanions intermédiaires.

Le comportement des nitriles et des esters γ -chlorés présente de nombreuses analogies, mais aussi quelques dissemblances.

Les dérivés 12 sont moins stables que leurs isomères géométriques 9. Il en est de même des produits 11 vis à vis des dérivés 10. Cependant, les composés 11 et 12 s'isomérisent respectivement plus lentement que les produits 10 et 9, ce qui suggère que les ions B, C et D sont moins stables que l'ion A.

Au départ du nitrile 12a, l'isomère 11a se forme une à deux fois plus rapidement que le nitrile 10a. L'ion nitrile D est donc légèrement plus stable que l'ion nitrile C.

Les résultats obtenus pour la transposition du nitrile 9a montrent que l'ion A se forme environ 44 fois plus rapidement que l'ion B. D'autre part, la vitesse relative de formation du nitrile 9a est environ 35 fois supérieure

à la vitesse relative de formation du nitrile 12a, à partir du dérivé 10a. Ces divers résultats, concernant les quatre γ -chlorobutènenitrils isomères, permettent de classer les ions, en fonction de leur stabilité, dans l'ordre suivant :



Le comportement des esters γ -chlorés est un peu différent. L'ester 11b ne donne naissance qu'au seul isomère 12b. D'autre part, au départ du dérivé 9b, on ne note la formation que du seul dérivé 10b. L'ion ester B est donc vraisemblablement peu stable.

Au départ de l'ester 12b, l'isomère 10b est formé une à deux fois plus rapidement que l'isomère 11b, ce qui suggère une stabilité supérieure de l'ion C par rapport à l'ion D.

Enfin, à partir du composé 10b, la vitesse relative de formation de l'ion A est environ vingt fois supérieure à la vitesse relative de formation de l'ion C.

Tous ces résultats montrent que la stabilité des ions issus des esters γ -chlorés varie dans l'ordre :



L'évolution des réactions de transposition des γ -méthylthiobuténoates de méthyle 13 et 15 montre que l'ion B ne se forme pas. La transposition de l'ester 14 conduit plus rapidement au dérivé 13 qu'au produit 16. De plus, l'isomérisation du composé 16 est plus rapide pour donner le produit 14 que pour donner son isomère 15.

Les ions formés lors de la transposition des γ -méthylthiobuténoates de méthyle sont donc classés en fonction de leur stabilité dans l'ordre :



Cet ordre est donc le même que celui mis en jeu dans l'isomérisation des γ -chlorobuténoates d'éthyle. Il est par contre différent de celui obtenu pour l'isomérisation des nitriles. Dans la discussion, nous ne différencierons pas les ions issus des γ -chlorobuténoates d'éthyle de ceux issus des

γ -méthylthiobuténoates de méthyle.

Nous avons précédemment montré (page 23) que la stabilité des intermédiaires dépend d'interactions 1,2 et 1,3 stériques ou dipolaires qui s'exercent, au niveau du carbanion, entre les divers substituants, ainsi que d'une interaction, au niveau du complexe de transition, entre le proton migrant et un hétéroatome du système allylique.

La grande stabilité de l'ion A, nitrile ou ester, ne peut être due qu'à une interaction 1,3 de type donneur - accepteur entre le substituant X ($X = Cl$ ou SCH_3) et l'atome d'hydrogène, situation semblable à celle invoquée pour expliquer la plus grande stabilité du nitrile et de l'ester γ -chloro-vinylacétiques cis (page 37).

Chez les ions nitriles C et D ($Y = CN$, $X = Cl$) les interactions stériques 1,3 sont exclues ; on peut penser que l'ion D doit en partie sa stabilité à une interaction, dans le complexe intermédiaire, entre le groupement $C \equiv N$ et le proton, interaction analogue à celle invoquée pour expliquer la formation préférentielle de nitrile crotonique 2a cis à partir du nitrile vinylacétique 1a.

Les interactions stériques 1,3 deviennent importantes chez l'anion nitrile B ($Y = CN$, $X = Cl$). En outre, des interactions dipolaires 1,3 peuvent s'exercer entre l'atome de chlore et le groupement fonctionnel nitrile, contribuant à la moins grande stabilité de cet ion, par rapport aux trois autres.

Les interactions stériques 1,3 sont beaucoup plus importantes chez les esters que chez les nitriles ; on conçoit, dès lors, que l'ion ester B ($Y = COOR$, $X = Cl$ ou SCH_3) ne se forme pas. Pour les mêmes raisons, et contrairement à ce que l'on observe chez les nitriles, l'ion ester D est moins stable que l'ion ester C.

3°) Réactivité comparée des différents esters.

Les constantes de vitesse traduisent la réactivité des différents composés, c'est à dire leur aptitude relative à s'isomériser. Elles dépendent de l'énergie d'activation de la réaction qui conduit à la formation de l'état de transition.

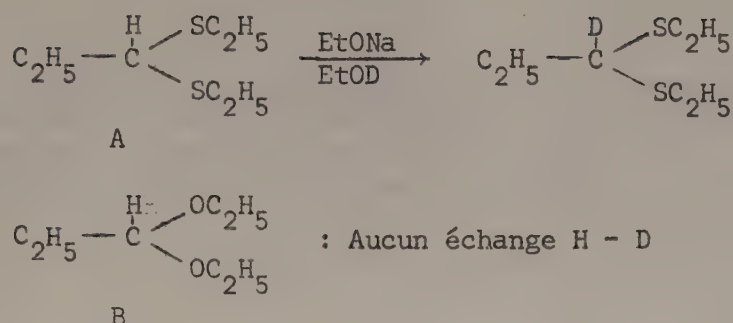
La réactivité de chaque produit est fonction de son aptitude à perdre un proton sous l'action d'une base ; elle est également influencée par la stabilité relative de l'état intermédiaire.

La différence entre les énergies d'activation nécessaires à l'isomérisation de deux composés est la somme de deux termes qui sont d'une part la différence entre les énergies libres des complexes de transition, et d'autre part la différence entre les énergies libres des deux produits dans leur état fondamental.

Les γ -chlorobuténoates d'éthyle et les γ -méthylthiobuténoates de méthyle s'isomérisent à des vitesses comparables, beaucoup plus rapidement que les γ -méthoxybuténoates de méthyle.

La grande acidité des dérivés γ -chlorés, due à la présence de l'atome de chlore sur la molécule, explique leur réactivité. La plus faible acidité des γ -méthylthiobuténoates de méthyle, par rapport aux γ -chlorobuténoates d'éthyle, est donc compensée par un apport d'énergie de résonance au niveau du carbanion.

La différence d'énergie libre entre les γ -méthoxybuténoates de méthyle et les γ -méthylthiobuténoates de méthyle ne peut être suffisante pour expliquer la très faible réactivité des premiers par rapport aux seconds. On doit alors supposer que l'état énergétique des complexes formés à partir des γ -méthoxybuténoates de méthyle est très supérieur à celui des complexes obtenus dans l'isomérisation des γ -méthylthiobuténoates de méthyle. Le substituant méthylthio peut contribuer à la stabilisation des carbanions par interaction de ses orbitales 3d avec les orbitales 2p des carbanions. Le substituant méthoxy ne peut pas présenter un tel recouvrement d'orbitales. Des interactions de ce type ont été admises par Tarbell (10a,b) ; cet auteur explique ainsi pourquoi les allylarylsulfures se transforment quantitativement en milieu basique en propénylarylsulfures, contrairement aux éthers correspondants. On peut, à ce sujet, rappeler aussi les travaux de Tagaki (35). Cet auteur a montré que le diéthylthio-1,1 propane A se prête à une réaction d'échange H - D en milieu basique, alors que son homologue oxygéné B, le diéthoxy-1,1 propane, est inactif dans les mêmes conditions.



La r\u00e9sonance des orbitales 3d des atomes de soufre serait le facteur principal permettant cette r\u00e9action d'\u00e9change.

On constate d'autre part que le m\u00e9thoxy-4 vinylac\u00e9tate de m\u00e9thyle cis 17 est moins r\u00e9actif que le vinylac\u00e9tate d'\u00e9thyle 1b. On peut raisonnablement admettre que le \u03b3-m\u00e9thoxyvinylac\u00e9tate de m\u00e9thyle cis 17 est thermodynamiquement plus stable que le vinylac\u00e9tate d'\u00e9thyle 1b. Comparativement aux carbanions n\u00e9s de l'isom\u00e9risation de l'ester 1b, les ions form\u00e9s par isom\u00e9risation de l'ester 17 sont plus stables ; l'\u00e9nergie de r\u00e9sonance que peut leur apporter le substituant m\u00e9thoxy n'est donc pas suffisante pour compenser la diff\u00e9rence d'\u00e9nergie libre des produits dans leur \u00e9tat fondamental. En cons\u00e9quence, la diff\u00e9rence de stabilit\u00e9 thermodynamique entre le \u03b3-m\u00e9thoxyvinylac\u00e9tate de m\u00e9thyle cis 17 et le vinylac\u00e9tate d'\u00e9thyle 1b est le facteur dominant contr\u00f4lant la r\u00e9activit\u00e9 relative du premier par rapport au second.

CHAPITRE III - ETABLISSEMENT DE LA CONFIGURATION DES COMPOSES

CROTONIQUES, ET VINYLACETIQUES γ -SUBSTITUES.

Dans les précédents chapitres, il a été implicitement admis que la configuration cis ou trans des dérivés éthyléniques étudiés était connue. Nous indiquons dans ce chapitre les critères que nous avons utilisés pour établir avec certitude la géométrie de chaque isomère.

Les méthodes physiques sont particulièrement précieuses pour résoudre un tel problème. Nous avons fait conjointement appel à la spectrographie Infrarouge et à la Résonance Magnétique Nucléaire.

I - SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE.

Les bandes d'absorption caractéristiques de certains groupements apparaissent souvent à des fréquences différentes chez deux isomères cis ou trans éthyléniques (43). Par exemple, chez les oléfines disubstituées du type $R-CH=CH-R'$, la bande d'absorption de la liaison éthylénique se situe à une fréquence un peu plus faible pour l'isomère cis, comparativement à l'isomère trans. Cependant, l'écart est peu important (de l'ordre de 10 cm^{-1}) et sa valeur est susceptible d'être influencée par la nature des substituants portés par la double liaison. L'attribution d'une configuration sur cette seule base est donc le plus souvent aléatoire.

La position de la bande d'absorption attribuée à la déformation hors du plan du système $C=CH$ peut être également utilisée pour l'affectation des configurations cis ou trans.

Chez les oléfines trans disubstituées de structure $R-CH=CH-R'$, cette vibration se situe dans la zone $990-965\text{ cm}^{-1}$. Si la double liaison se

trouve en position α d'un groupement carboxyle, la fréquence est légèrement plus élevée (980 cm^{-1}) ; par contre, la substitution directe d'un halogène sur la double liaison l'abaisse vers 935 cm^{-1} .

La vibration hors du plan du système $\text{>C}=\text{CH}$ cis se situe vers 690 cm^{-1} . Cette fréquence peut être fortement déplacée en fonction des substituants, on la trouve vers 820 cm^{-1} dans l'enchaînement $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$.

Dans le cas d'oléfines trisubstituées, cette fréquence est variable selon les substituants : Elle se situe vers $840 - 800\text{ cm}^{-1}$; elle est un peu plus basse dans le spectre de l'isomère trans, comparativement à celui de l'isomère cis.

De plus, plusieurs auteurs (41, 42) ont observés, dans le spectre de dérivés crotoniques β -substitués de configuration cis la présence d'une bande importante vers 920 cm^{-1} , laquelle est remplacée, chez l'isomère trans, par deux faibles bandes vers 950 cm^{-1} .

Le tableau XXIII (page 56) rassemble les fréquences des bandes d'absorption principales des dérivés crotoniques, et vinylacétiques γ -substitués que nous avons rencontrés dans notre étude. Ce tableau appelle les remarques suivantes :

a) Les fréquences éthyléniques se situent à des valeurs plus élevées chez les composés trans par rapport à leurs isomères cis. Le cas des méthylthio-4 vinylacétates de méthyle fait exception (spectres N° 25 et 26), les valeurs des fréquences $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ sont identiques chez les deux isomères.

b) La position des bandes d'absorption attribuées au groupement $\text{>C}=\text{CH}$ dans la région $700 - 950\text{ cm}^{-1}$ est conforme aux considérations exposées ci-dessus.

L'utilisation de l'infrarouge pour l'attribution des structures cis et trans repose, dans notre cas, sur des critères essentiellement comparatifs. Cette méthode exige donc, pour être applicable, que l'on soit en possession des deux stéréoisomères.

II - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Nous avons rassemblé dans le tableau XXIV (page 58) les spectres

T A B L E A U XXIII

Nombre d'onde des bandes d'absorption IR caractéristiques
pour les composés crotoniques et vinylacétiques γ -substitués.

Spectre N ^o .		$\nu_{C\equiv N}$ cm^{-1}	$\nu_{C=O}$ cm^{-1}	$\nu_{C=C}$ cm^{-1}	$\nu_{=CH}$ cm^{-1}	cm^{-1}
1	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CN cis}$	2225		1630	728	
2	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CN trans}$	2224		1640	955	
3	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOC}_2\text{H}_5 \text{ cis}$		1715	1650	817	
4	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOC}_2\text{H}_5 \text{ trans}$		1715	1667	969	
5	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH cis}$		1704	1647	819	
6	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH trans}$		1704	1658	970	
7	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO-C}_2\text{H}_5 \text{ trans}$		1676	1631	973	
8	$\text{CH}_3\text{-CH=CCl-CN cis}$	2234		1629	845	
9	$\text{CH}_3\text{-CH=CCl-CN trans}$	2237		1634	825	
10	$\text{CH}_3\text{-CH=CCl-COOC}_2\text{H}_5 \text{ trans}$		1739	1642	862	
11	$\text{CH}_3\text{-CH=CCl-COOH trans}$		1702	1630		
12	$\text{CH}_3\text{-CH=C(SC}_2\text{H}_5\text{)-COOC}_2\text{H}_5 \text{ trans}$		1715	1610	865	
13	$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CN cis}$	2217		1623	873	934
14	$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CN trans}$	2222		1634	868	968-955
15	$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-COOC}_2\text{H}_5 \text{ cis}$		1725	1645	862	919
16	$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-COOH cis}$		1690	1630	868	915
17	$\text{CHCl=CH-CH}_2\text{-CN cis}$	2250		1635	775	
18	$\text{CHCl=CH-CH}_2\text{-CN trans}$	2255		1640	942	
19	$\text{CH}_2\text{Cl-CH=CH-CN cis}$	2225		1625	780	
20	$\text{CH}_2\text{Cl-CH=CH-CN trans}$	2233		1644	963	

21	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ cis	1741	1639	755
22	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ trans	1740	1640	925 950
23	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ cis	1720	1645	822
24	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ trans	1725	1661	975
25	$\text{CH}(\text{SCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ cis	1740	1610	763
26	$\text{CH}(\text{SCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ trans	1742	1610	935
27	$\text{CH}_2(\text{SCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ cis	1730	1641	823
28	$\text{CH}_2(\text{SCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ trans	1725	1655	968 985
29	$\text{CH}(\text{OCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ cis	1742	1675	725 752
30	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ trans	1730	1663	965

de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des différents composés que nous avons obtenus au cours de notre étude.

L'examen particulier des spectres de chaque couple d'isomères permet de leur attribuer la configuration cis ou trans ; cette affectation de structure repose sur la comparaison des constantes de couplage et des glissements chimiques attachés à des protons ou groupes de protons particuliers.

1°) Dérivés crotoniques non substitués $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{CN}, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{COOH}$ ou $\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$).

Dans le cas des dérivés crotoniques du type $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{Y}$, on observe (41, 42, 45-52), pour les produits de configuration cis, par rapport à leurs isomères trans, un déplacement du signal des protons méthyliques vers les champs faibles. En outre, les dérivés cis présentent une constante de couplage $J_{\alpha\beta}$ plus faible que celle manifestée par l'isomère trans.

Ces deux critères nous ont permis d'attribuer sans ambiguïté la

T A B L E A U XXIV

Déplacements chimiques et constantes de couplage pour
les composés crotoniques et vinylacétiques γ -substitués.

Spectre N°		δ_α ppm	δ_β ppm	δ_γ ppm	$J_{\alpha\beta}$ cps	$J_{\alpha\gamma}$ cps	$J_{\beta\gamma}$ cps
	$\gamma \quad \beta \quad \alpha$						
1	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CN cis}$	5,53	6,57	2,04	11	1,7	7
2	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CN trans}$	5,37	6,71	1,92	16	1,7	7
3	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOC}_2\text{H}_5 \text{ cis}$	5,66	6,23	2,08	11,5	1,6	7
4	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOC}_2\text{H}_5 \text{ trans}$	5,73	6,88	1,87	15,5	1,8	6,8
5	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH cis}$	5,80	6,44	2,17	11,5	1,6	7
6	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH trans}$	5,82	7,08	1,90	16	1,7	6,8
7	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO-C}_2\text{H}_5 \text{ cis}$	5,75	6,40	2,08			5,5
8	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO-C}_2\text{H}_5 \text{ trans}$	6,03	6,81	1,88	16	1,4	6,6
9	$\text{CH}_3\text{-CH=CCl-CN cis}$		6,62	2,04			7,5
10	$\text{CH}_3\text{-CH=CCl-CN trans}$		6,72	1,97			7
11	$\text{CH}_3\text{-CH=CCl-COOC}_2\text{H}_5 \text{ trans}$		7,08	1,93			7
12	$\text{CH}_3\text{-CH=CCl-COOH trans}$		7,26	1,96			7,2
13	$\text{CH}_3\text{-CH=C(SC}_2\text{H}_5\text{)-COOC}_2\text{H}_5 \text{ cis}$		6,24	1,96			7,4
14	$\text{CH}_3\text{-CH=C(SC}_2\text{H}_5\text{)-COOC}_2\text{H}_5 \text{ trans}$		7,17	2,00			7
15	$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CN cis}$	5,53		2,43			
16	$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CN trans}$	5,63		2,33			
17	$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-COOC}_2\text{H}_5 \text{ cis}$	6,03		2,58			1,3
18	$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-COOH cis}$	6,12		2,63			
19	$\text{CHCl=CH-CH}_2\text{-CN cis}$	3,29	5,95	6,42	7	1,8	7
20	$\text{CHCl=CH-CH}_2\text{-CN trans}$	3,16	5,90	6,46	6	1,6	13,5
21	$\text{CH}_2\text{Cl-CH=CH-CN cis}$	5,51	6,58	4,28	11	1	7,5
22	$\text{CH}_2\text{Cl-CH=CH-CN trans}$	5,67	6,76	4,12	16	1,8	5,5
23	$\text{CHCl=CH-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \text{ cis}$	3,23	5,83	6,32			
24	$\text{CHCl=CH-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \text{ trans}$	3,03	5,68	6,25			

25	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ cis	5,80	6,30	4,66	11,3	1,5	6,4
26	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ trans	6,02	6,91	4,15	15,2	1,4	5,9
27	$\text{CH}(\text{SCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ cis	3,08	5,66	6,03	6,2	1,1	9,3
28	$\text{CH}(\text{SCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ trans	3,06	5,35	6,11	6,8	1,1	14,8
29	$\text{CH}_2(\text{SCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ cis	5,80	6,18	3,67	11,2	0,6	7,3
30	$\text{CH}_2(\text{SCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ trans	5,78	6,80	3,16	15,2	1,2	7,2
31	$\text{CH}(\text{OCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ cis	3,01	4,59	5,94	6,9	1,6	6,2
32	$\text{CH}(\text{OCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ trans	2,90	4,73	6,37	7,3	1,2	12,5
33	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ trans	5,97	6,87	4,04	15,5	1,9	4

configuration des nitriles, esters, acides et cétones crotoniques rencontrés dans notre étude (spectres N° 1 à 8).

2°) Dérivés crotoniques α -substitués $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CX}-\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Y} = \text{CN}$, COOC_2H_5 ou COOH ; $\text{X} = \text{SC}_2\text{H}_5$, $\text{Y} = \text{COOC}_2\text{H}_5$).

La règle précédemment indiquée concernant le déplacement du signal des protons méthyliques en fonction de leur position cis ou trans par rapport au groupement fonctionnel Y doit être appliquée ici avec prudence. En effet, l'influence du groupement fonctionnel Y peut être atténuée, voire annulée, par la présence du substituant X. Quelques remarques ont été faites à ce sujet : Par exemple, l'étude des spectres de RMN des α -bromocrotonates de méthyle (45) a montré que l'effet de l'halogène est moins important que celui du groupement méthoxycarbonyle.

On note par ailleurs (45, 46), chez les dérivés crotoniques α -substitués, un déplacement du signal du proton éthylénique vers les champs faibles pour l'isomère cis par rapport au dérivé trans.

Nous avons attribué la structure cis ou trans aux nitriles α -chloro-crotoniques et aux α -éthylthiocrotonates d'éthyle en utilisant la différence

de glissement chimique du proton vinylique (spectres N° 9 et 10 d'une part, 13 et 14 d'autre part).

Les protons méthyliques résonnent à un champ plus faible pour le nitrile α -chlorocrotonique cis par rapport à son isomère trans. Par contre, le déplacement relatif du signal de ces protons, bien que très faible, est inversé dans les spectres des α -éthylthiocrotonates d'éthyle (tableau XXV).

T A B L E A U XXV

Déplacements chimiques des protons méthyliques et vinyliques pour les nitriles α -chlorocrotoniques et les α -éthylthiocrotonates d'éthyle, cis et trans.

	δ_{β} ppm	δ_{γ} ppm
$\gamma \quad \beta$ $\text{CH}_3\text{-CH=CCl-CN}$ cis	6,62	2,04
$\text{CH}_3\text{-CH=CCl-CN}$ trans	6,72	1,97
$\text{CH}_3\text{-CH=C(SC}_2\text{H}_5\text{)-COOC}_2\text{H}_5$ cis	6,24	1,96
$\text{CH}_3\text{-CH=C(SC}_2\text{H}_5\text{)-COOC}_2\text{H}_5$ trans	7,17	2,00

L'influence du groupement éthylthio est donc supérieure à celle du groupement éthoxycarbonyle.

3°) Dérivés crotoniques β -substitués $\text{CH}_3\text{-CX=CH-Y}$ ($X = \text{Cl}$, $Y = \text{CN}$, COOC_2H_5 ou COOH).

Les spectres de RMN des acides β -chlorocrotoniques cis et trans, et de leurs esters ont été décrits par Le Noble (42), Jones et Coll. (41, 50) et Théron (51). Ces auteurs notent, là encore, un déplacement du signal des protons méthyliques vers les champs faibles pour les produits de géométrie cis par rapport à leurs isomères trans. Ils remarquent en outre que le signal du proton vinylique est plus fortement déplacé vers les champs faibles

dans le spectre du dérivé trans.

L'application de ces critères nous a permis d'établir sans ambiguïté la géométrie des nitriles β -chlorocrotoniques (spectres N° 15 et 16).

4°) Dérivés γ -substitués crotoniques $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Y}$ et vinylacétiques

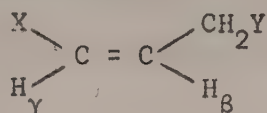
$\text{CHX}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Y} = \text{CN}$ ou COOC_2H_5 ; $\text{X} = \text{SCH}_3$ ou OCH_3 , $\text{Y} = \text{COOCH}_3$).

La valeur de la constante de couplage entre les deux atomes d'hydrogène éthyléniques est révélatrice de la géométrie de chaque isomère :

$J_{\text{H-H}} \text{ trans} > J_{\text{H-H}} \text{ cis}$.

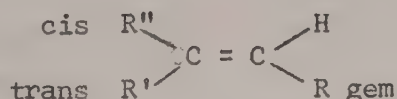
Dans le cas des dérivés crotoniques, la constante d'écran des protons méthyliques est plus faible pour l'isomère cis par rapport à l'isomère trans (spectres N° 21 et 22, 25 et 26, 29 et 30).

Chez les composés vinylacétiques cis



l'atome d'hydrogène H_β est situé en position trans par rapport au substituant X. On attendrait donc que son signal soit déplacé vers les champs forts, comparativement à son stéréoisomère. Les spectres des méthoxy-4 vinylacétates de méthyle (spectres N° 31 et 32) manifestent un tel écart. Par contre, on note un déplacement du signal vers les champs faibles dans les spectres du nitrile γ -chlorovinylacétique cis (spectre N° 19) et du méthylthio-4 vinylacétate de méthyle cis (spectre N° 27) par rapport à leurs isomères trans.

Pour la plupart de nos produits, nous avons pu vérifier leur configuration en appliquant la règle d'additivité proposée par Matter et Coll. (44). De façon générale, pour un composé



la valeur du glissement chimique du proton éthylénique est donnée par la formule :

$$\delta_{=\text{CH}} = 5,25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}}$$

Z représente un incrément correspondant au substituant R. Matter et Coll. (44) ont récemment publié la valeur des incréments correspondant à de nombreux substituants.

Nous avons pu, de cette façon, calculer le glissement chimique des protons éthyléniques de plusieurs de nos produits. Dans le cas de l'ester et de l'acide α -chlorocrotoniques par exemple, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

	$\text{CH}_3-\underset{\beta}{\text{CH}}=\text{CCl}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ δ_β ppm	$\text{CH}_3-\underset{\beta}{\text{CH}}=\text{CCl}-\text{COOH}$ δ_β ppm
Valeur expérimentale	7,08	7,26
Valeur calculée pour l'isomère trans	7,01	7,24
Valeur calculée pour l'isomère cis	6,43	6,69

Ces résultats montrent que le produit étudié est très vraisemblablement l'isomère de structure trans.

Les valeurs calculées par la formule de Matter et Coll. ne correspondent pas exactement aux valeurs expérimentales ; cependant, le Δ calculé entre un dérivé cis et son isomère trans est du même signe que l'écart expérimental :

T A B L E A U XXVI

Glissements chimiques des protons éthyléniques des nitriles γ -chlorocrotoniques : valeurs expérimentales et valeurs calculées.

$\text{CH}_2\text{Cl}-\underset{\beta}{\text{CH}}=\underset{\alpha}{\text{CH}}-\text{CN}$	δ_β cis ppm	δ_β trans ppm	Δ^* ppm	δ_α cis ppm	δ_α trans ppm	Δ^* pppm
Valeur expérimentale	6,58	6,76	-0,18	5,51	5,67	-0,16
Valeur calculée	6,50	6,70	-0,20	5,48	5,63	-0,15
* : $\Delta = \delta_{\text{H cis}} - \delta_{\text{H trans}}$						

CHAPITRE IV - PARTIE EXPERIMENTALE

Les chromatographies en phase vapeur (CPV) analytiques ont été effectuées sur un appareil AEROGRAPH 202, et les CPV préparatives sur un appareil AEROGRAPH A 700.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) pris en solution dans le tétrachlorure de carbone, ont été enregistrés au moyen d'un appareil VARIAN A 60 avec le tétraméthylsilane comme étalon interne.

Les spectres infrarouges (IR) ont été réalisés soit sur un appareil PERKIN-ELMER 337, soit sur un appareil PERKIN ELMER 157. Les spectres ultraviolets (UV) ont été effectués sur un appareil JOBIN et YVON de type maroc 4.

I - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES.

1°) *Produits vinylacétiques* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Y}$

a) Nitrile vinylacétique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$.

Le nitrile vinylacétique est obtenu par cyanuration de l'alcool allylique (28). Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur rotatif et d'une allonge à distiller, on place 200 g d'alcool allylique technique, 250 g de cyanure de cuivre et 300 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

On maintient une agitation vigoureuse tout en chauffant le mélange réactionnel. Au bout de trente minutes environ, le nitrile commence à distiller sous forme d'un azéotrope Eb = 40-95°C.

La réaction terminée, le contenu du ballon récepteur est décanté et la phase aqueuse extraite trois fois à l'éther. Les extraits étherés joints à la phase organique sont séchés 24 heures sur sulfate de sodium. Après les traitements classiques on distille. Deux tours de rectification sur le coeur

et trois sur les têtes conduisent au nitrile pur (Rdt = 60 %).

$$\text{Eb} = 115-116^{\circ}\text{C} ; \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,4083 ; \quad d_4^{20} = 0,832$$

$$\text{IR (cm}^{-1}\text{)} \quad \text{C}\equiv\text{N} : 2250 ; \quad \text{C}=\text{C} : 1645.$$

b) Acide vinylacétique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

L'acide vinylacétique s'obtient par hydrolyse du nitrile en milieu chlorhydrique.

Dans un erlenmeyer de 500 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant, on place 67 g de nitrile vinylacétique et 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est chauffé à reflux sous agitation. Après refroidissement et dissolution du précipité de chlorure d'ammonium par addition de 100 cm³ d'eau, on décante la couche organique, extrait à l'éther la couche aqueuse, joint les extraits étherés à la phase organique et sèche sur sulfate de sodium.

Après avoir chassé le solvant, un tour de distillation permet d'isoler, à côté de 6 g de nitrile qui n'a pas réagi, 57,5 g (Rdt = 70 %) d'acide vinylacétique.

$$\text{Eb}_{13} = 65-67^{\circ}\text{C} ; \quad n_{\text{D}}^{21} = 1,4198 ; \quad d_4^{21} = 1,008$$

$$\text{IR (cm}^{-1}\text{)} \quad \text{C}=\text{O} : 1715 ; \quad \text{C}=\text{C} : 1641.$$

c) Vinylacétate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Le vinylacétate d'éthyle est obtenu par estérification de l'acide.

Dans un système Dean-Stark, on chauffe à reflux 86 g d'acide vinylacétique, 100 cm³ d'alcool éthylique absolu, 175 g de benzène et 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

L'eau formée lors de l'estérification est éliminée à mesure de sa formation sous forme d'un azéotrope ternaire.

Lorsque l'eau cesse de décanter, on distille le contenu du ballon.

On isole ainsi 96 g (Rdt = 84 %) d'un liquide Eb = 121-122°C, dont la rectification par distillation sur une colonne Cadiot permet d'isoler l'ester pur.

$$\text{Eb} = 120,5^{\circ}\text{C} ; \quad n_{\text{D}}^{24} = 1,4008 ; \quad d_4^{24} = 0,909$$

$$\text{IR (cm}^{-1}\text{)} \quad \text{C}=\text{O} : 1739 ; \quad \text{C}=\text{C} : 1641.$$

d) Allyléthylcétone $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$.

L'allyléthylcétone est préparée par action du cadmien du bromure d'éthyle sur le chlorure de butène-3 oyle selon le mode opératoire suivant :

On chauffe aux environs de 70°C pendant 4 heures un mélange de 50 g d'acide vinylacétique et de 35 cm^3 de trichlorure de phosphore. Après entraînement rapide du produit brut, on obtient 49 g (Rdt = 80%) d'un liquide Eb = $80-100^\circ\text{C}$, lequel apparait, en CPV, formé de 95% de chlorure de butène-3 oyle et de 5% de son isomère crotonique.

A une solution de bromure d'éthyl-magnésium obtenue à partir de 12 g de magnésium, 54,5 g de bromure d'éthyle et 125 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute, tout en refroidissant par de la glace, 91 g de chlorure de cadmium préalablement séché. La solution est ensuite chauffée 1 heure à reflux, on chasse alors l'éther et ajoute 125 cm^3 de benzène. Le mélange étant maintenu entre 0°C et 10°C , on ajoute goutte à goutte une solution de 25 g de chlorure d'acide dans 150 cm^3 de benzène. Après avoir chauffé 1 heure à reflux, on hydrolyse par une solution glacée d'acide chlorhydrique à 10%. Après extraction au benzène et entraînement à la vapeur d'eau de la solution benzénique, on obtient 11 g d'un liquide que la CPV indique formé de trois produits dans les proportions de A : 12%, B : 81%, C : 7%. Les trois substances sont séparées par CPV préparative (colonne DEGS, 130°C) et identifiées par leurs constantes physiques et spectres.

A constitue le vinylacétate d'éthyle $n_D^{24} = 1,4008$; $d_4^{24} = 0,907$.

B constitue l'allyléthylcétone :

$$n_D^{23} = 1,4212 ; d_4^{23} = 0,852$$

$$(\text{litt. (29)}) n_D^{20} = 1,4244 ; d_4^{20} = 0,8498$$

Analyse $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$: Calc. % C 73,46 H 10,20 O 16,32

Tr. % 72,52 10,29 17,05

IR (cm^{-1}) C=O : 1723 ; C=C : 1640.

RMN $\text{CH}_2=$: 4,83 - 5,25 ppm

=CH- : 5,55 - 6,20 ppm

- CH_2 - : 3,10 ppm

C constitue la propényl-1 éthylcétone trans :

$$n_D^{20} = 1,4363 ; d_4^{25} = 0,885$$

$$(litt. (29) \quad n_D^{20} = 1,4391 ; d_4^{20} = 0,8559)$$

Analyse $C_6H_{10}O$: Calc. % C 73,46 H 10,20 O 16,32

Tr. % 73,18 10,26 16,48

IR : Spectre N° 7 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 8 du tableau XXIV

2,4-dinitrophénylhydrazone F = 120°C. (litt. (54) F = 120°C)

2°) Produits vinylacétiques α -chlorés $CH_2=CH-CHCl-Y$.

Le nitrile, l'acide et l'ester α -chlorovinylacétiques sont préparés selon une méthode décrite par Rambaud (23).

a) Nitrile α -chlorovinylacétique $CH_2=CH-CHCl-CN$.

Ce produit est préparé au départ de l'acroléine en deux étapes.

L'action de l'acide cyanhydrique sur l'acroléine en solution étherée conduit au nitrile α -hydroxyvinylacétique:

Dans un keller de 2,5 litres muni d'un agitateur rotatif, on place 120 g d'acroléine en solution dans 1700 cm³ d'éther sec, et 180 cm³ d'acide acétique. On ajoute alors en 2 heures au mélange réactionnel constamment refroidi par de l'eau glacée et agité, 200 g de cyanure de potassium. L'addition terminée, on laisse reposer 1 heure environ puis ajoute 200 cm³ d'eau. La couche étherée du nitrile, qui se rassemble à la surface, est décantée. La couche aqueuse est extraite à l'éther. Les éthers réunis sont séchés sur sulfate de sodium. Par distillation du solvant ils abandonnent un produit jaunâtre qu'on lave à l'acide chlorhydrique dilué, après l'avoir étendu de son volume d'éther. On décante alors la couche acide et sèche la couche étherée. Après distillation de l'éther et rectification du résidu, on obtient 120 g (Rdt = 72%) d'un liquide Eb₁₃ = 86-87°C qui constitue le nitrile α -hydroxyvinylacétique.

Le traitement du nitrile α -hydroxyvinylacétique par le chlorure de thionyle en présence de pyridine conduit au nitrile α -chlorovinylacétique :

Dans un keller muni de deux ampoules à brome, d'un agitateur

rotatif et d'un réfrigérant ascendant, on place 83 g de nitrile alcool dilué de deux fois son volume d'éther anhydre. En agitant continuellement le mélange réactionnel refroidi par de l'eau glacée, on introduit goutte à goutte la pyridine (79 g) et le chlorure de thionyle (130 g) de telle sorte qu'il y ait toujours un léger excès du second produit par rapport au premier. Le mélange réactionnel brunit rapidement et s'épaissit. L'addition des réactifs terminée, on laisse reposer 1 heure, traite par de l'eau glacée et extrait à l'éther. Après les traitements classiques on isole par distillation 50 g (Rdt = 50%) de nitrile α -chlorovinylacétique brut dont le chromatogramme indique la présence de petites quantités (10%) de son isomère crotonique. La séparation des deux nitriles par distillation est délicate. Pour obtenir le nitrile α -chlorovinylacétique rigoureusement pur il est préférable d'avoir recours à la CPV préparative (colonne SE 30, 130°C).

$$d_4^{24} = 1,073.$$

$$\text{IR (cm}^{-1}\text{)} \quad \text{C}\equiv\text{N} : 2232 ; \quad \text{C}=\text{C} : 1647.$$

b) α -chlorovinylacétate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{COOC}_2\text{H}_5$.

L'estérification à froid du nitrile α -hydroxyvinylacétique en présence d'acide chlorhydrique gazeux conduit à l'ester α -hydroxyvinylacétique.

100 g de nitrile alcool sont mélangés à 120 cm³ d'alcool éthylique absolu et 140 cm³ d'éther sec. Le mélange étant refroidi aux environs de -15°C, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à ce que le gaz ne soit plus absorbé (5 heures environ). On laisse reposer une nuit puis chasse aussi complètement que possible l'acide chlorhydrique à la trompe à eau. On détruit le chlorhydrate d'imino-éther par addition de 150 cm³ d'eau et neutralise par une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium. Deux couches se séparent, la couche organique est mise à part. Les eaux sont extraites trois fois à l'éther. Les extraits étherés joints à la couche organique sont séchés sur sulfate de sodium. Après avoir chassé l'éther on distille. On isole ainsi 83 g (Rdt = 53%) d' α -hydroxyvinylacétate d'éthyle $\text{Eb}_{12} = 60,5-61,5^\circ\text{C}$.

Le traitement de l'ester hydroxylé par SOCl_2 au sein de pyridine

permet d'obtenir l'ester α -chlorovinylacétique. Le mode opératoire est analogue à celui décrit précédemment pour la préparation du nitrile α -chloré à deux exceptions près : SOCl_2 est ajouté goutte à goutte dans un mélange d'ester alcool et de pyridine ; il n'est pas nécessaire de laver à l'acide chlorhydrique le liquide obtenu en fin d'opération.

65 g d'ester hydroxylé conduisent à 58 g (Rdt = 78%) d' α -chlorovinylacétate d'éthyle.

$$\text{Eb}_{15} = 56-57^\circ\text{C} ; d_4^{24} = 1,077.$$

$$\text{IR (cm}^{-1}\text{)} : \text{C=O} : 1748 ; \text{C=C} : 1642.$$

c) Acide α -chlorovinylacétique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{COOH}$.

L'hydrolyse chlorhydrique de l' α -chlorovinylacétate d'éthyle fournit l'acide.

10 g d'ester, 100 cm^3 d'eau et 10 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré sont chauffés 3 heures à 90°C . Le mélange est ensuite extrait trois fois à l'éther. On sèche les extraits étherés, puis chasse l'éther et distille. On isole de cette façon 5 g (Rdt = 60%) d'acide α -chlorovinylacétique.

$$\text{Eb}_{15} = 100-102^\circ\text{C} ; n_D^{25} = 1,4621 ; d_4^{25} = 1,228.$$

$$\text{IR (cm}^{-1}\text{)} : \text{C=O} : 1720 ; \text{C=C} : 1635.$$

3°) α -éthylthiovinylacétate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)-\text{COOC}_2\text{H}_5$.

On l'obtient par action de l'éthanethiolate de sodium sur l' α -chlorovinylacétate d'éthyle.

A 20 g d' α -chlorovinylacétate d'éthyle on ajoute, à 0°C et en agitant, une solution d'éthanethiolate de sodium dans l'alcool éthylique préparée à partir de 2,3 g de sodium, 70 cm^3 d'éthanol et 9 g d'éthanethiol. Après avoir laissé reposer le mélange réactionnel pendant 2 heures, on ajoute 50 cm^3 d'eau et extrait à l'éther. La solution étherée est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium à 10%, puis séchée. Après les traitements classiques on obtient 15,5 g d'un liquide $\text{Eb}_{15} = 60-130^\circ\text{C}$ dont le chromatogramme présente 5 pics : A : 80%, B : 10%, C + D + E : 10%.

Par distillation on sépare A + B du mélange C + D + E (ces trois

derniers produits n'ont pas été identifiés). Par CPV préparative (colonne SE 30, 195°C) on isole les produits A et B purs.

A constitue 1' α -éthylthiovinylacétate d'éthyle :

$$n_D^{23} = 1,4687 ; \quad d_4^{23} = 1,006$$

Analyse $C_7H_{14}O_2S$: Calc. % C 55,17 H 8,04 O 18,39 S 18,39
Tr. % 55,38 8,23 17,63 18,47

IR (cm^{-1}) : C=O : 1738 ; C=C : 1640.

RMN : $CH_2=$: 5,0-- 5,40 ppm

=CH- : 5,58 - 6,20 ppm

-CH- : 3,70 - 3,93 ppm

B constitue 1' α -éthylthiocrotonate d'éthyle trans :

$$n_D^{22} = 1,4805 ; \quad d_4^{22} = 1,025$$

Analyse $C_7H_{14}O_2S$: Calc. % C 55,17 H 8,04 O 18,39 S 18,39
Tr. % 54,81 7,90 18,56 18,25

IR : Spectre N° 12 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 14 du tableau XXIV

2°) Produits β -chlorovinylacétiques $CH_2=CCl-CH_2-Y$.

Les dérivés β -chlorovinylacétiques sont préparés selon un mode opératoire décrit par Vessière (34) ou Kurtz (55).

a) Nitrile β -chlorovinylacétique $CH_2=CCl-CH_2-CN$.

On l'obtient par action de l'acide cyanhydrique sur le dichloro-2,3 propène-1.

Le dichloro-2,3 propène-1 est lui-même préparé par action d'un mélange de soude et de potasse sur le trichloro-1,2,3 propane commercial.

Dans un tricol de 1000 cm^3 muni d'une ampoule à robinet, d'un agitateur rotatif et d'un tube à distiller relié à un réfrigérant, on place 80 g de potasse et 50 g de soude en pastilles. On introduit par l'ampoule

295 g de trichloropropène. Le mélange vivement agité est chauffé avec précaution jusqu'à distillation totale du dichloropropène. Le produit brut est séché sur chlorure de calcium puis rectifié. Le rendement en dichloro-2,3 propène-1 ($E_b = 91-92^\circ\text{C}$) est de 65% environ.

Le chloro-3 butène-3 nitrile est obtenu, avec un rendement de 50%, par cyanuration du dichloro-2,3 propène-1 :

Un keller de 2500 cm^3 dans lequel plongent un thermomètre et une électrode combinée verre-calomel reliée à un pHmètre est muni d'un réfrigérant ascendant et de deux ampoules à robinet. Le liquide réactionnel pourra être porté et maintenu à la température désirée par une plaque chauffante, et brassé par un agitateur magnétique. On introduit dans le ballon 1200 cm^3 d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, 12 g de cyanure de cuivre et 1 g de cuivre en poudre. On porte à 65°C en agitant. On acidifie alors par 15 cm^3 d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique et on amène le pH à 3 par addition d'une quantité convenable d'une solution aqueuse de cyanure de sodium à 40%. On ajoute alors d'un coup 111 g de dichloro-2,3 propène-1 et règle le chauffage de façon à obtenir pendant toute la durée de la réaction une température de $70-75^\circ\text{C}$. Le pH diminue indiquant le déclenchement de la réaction ; par addition progressive de petites doses de la solution de cyanure on ramène sa valeur à 3-3,5 aussi longtemps qu'elle tend à s'en écarter. C'est seulement lorsque le pH ne varie plus, ce résultat étant atteint généralement au bout de 10 heures, qu'on peut considérer la réaction comme terminée. On prolonge le chauffage pendant une dizaine d'heures avant de laisser refroidir. Le liquide se sépare alors en deux phases. On décante la couche organique, extrait les eaux trois fois à l'éther, joint les extraits étherés à la couche organique, sèche une nuit sur sulfate de sodium et distille.

Cette dernière opération permet d'isoler finalement 51 g ($Rdt = 50\%$) de nitrile β -chlorovinylacétique :

$$E_{b_{13}} = 41-42^\circ\text{C} ; n_D^{19} = 1,4512 ; d_4^{19} = 1,105$$

$$(\text{litt. (34)}) E_{b_{11}} = 39,5-40,5^\circ\text{C} ; n_D^{21,5} = 1,450 ; d_4^{21,5} = 1,095$$

$$IR (\text{cm}^{-1}) : C\equiv N : 2252 ; C=C : 1642.$$

RMN : $\text{CH}_2=$: 5,42 - 5,65 ppm

$-\text{CH}_2-$: 3,45 ppm

b) β -chlorovinylacétate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Par action de l'acide chlorhydrique gazeux sec, en présence d'éthanol absolu, on transforme facilement le chloro-3 butène-3 nitrile en ester éthylique. La technique utilisée est celle adoptée pour la préparation de l'hydroxy-2 butène-3 oate d'éthyle (page 67).

A partir de 60 g de nitrile on obtient finalement 63 g (Rdt = 72%) de chloro-3 butène-3 oate d'éthyle :

$\text{Eb}_{16} = 56-57^\circ\text{C}$; $n_D^{22} = 1,4395$; $d_4^{23} = 1,093$

(litt. (34) $\text{Eb}_{11} = 52,53^\circ\text{C}$; $n_D^{22} = 1,4398$; $d_4^{22} = 1,083$)

IR (cm^{-1}) : C=O : 1748 ; C=C : 1648.

RMN : $\text{CH}_2=$: 5,30 ppm

$-\text{CH}_2-$: 3,28 ppm

c) Acide β -chlorovinylacétique $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

La préparation de ce composé est effectuée suivant un mode opératoire analogue à celui utilisé pour la synthèse de l'acide vinylacétique (page 64).

20 g de nitrile β -chlorovinylacétique fournissent, à côté de 4,9 g de produit de départ, 9,7 g (Rdt = 64%) d'acide β -chlorovinylacétique $\text{Eb}_{13} = 99,5-101^\circ\text{C}$ (litt. (34) $\text{Eb}_{13} = 97-98^\circ\text{C}$).

5°) *Nitriles γ -chlorovinylacétiques cis et trans $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$.*

Ils sont préparés à partir des dichloro-1,3 propènes-1 cis et trans selon le procédé décrit lors de la préparation du nitrile β -chlorovinylacétique (page 70).

Nitrile γ -chlorovinylacétique cis :

$\text{Eb}_{10} = 58,5-59^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4559$; $d_4^{23} = 1,123$

(litt. (34) $\text{Eb}_{11} = 60-61^\circ\text{C}$; $n_D^{22} = 1,4587$; $d_4^{22} = 1,123$)

IR : Spectre N° 17 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 19 du tableau XXIV

Nitrile γ -chlorovinylacétique trans :

$$E_{b_{12}} = 74^{\circ}\text{C} ; n_D^{23} = 1,4603 ; d_4^{23} = 1,129$$

$$(\text{litt. (34)} E_{b_{11}} = 67-67,5^{\circ}\text{C} ; n_D^{22} = 1,461 ; d_4^{22} = 1,125)$$

IR : Spectre N° 18 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 20 du tableau XXIV

6°) γ -chlorovinylacétates d'éthyle cis et trans $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Les esters dérivent des nitriles par action de l'acide chlorhydrique gazeux sec en présence d'éthanol absolu. Le procédé a été décrit page 67 lors de la préparation de l'ester α -hydroxyvinylacétique.

γ -chlorovinylacétate d'éthyle cis :

$$n_D^{22} = 1,4407 ; d_4^{22} = 1,103$$

$$(\text{litt. (34)} n_D^{17} = 1,447 ; d_4^{17} = 1,095)$$

IR : Spectre N° 21 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 23 du tableau XXIV

γ -chlorovinylacétate d'éthyle trans :

$$n_D^{22} = 1,4437 ; d_4^{22} = 1,104$$

$$(\text{litt. (34)} n_D^{20} = 1,447 ; d_4^{20} = 1,106)$$

IR : Spectre N° 22 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 24 du tableau XXIV

7°) γ -méthylthiocrotonate de méthyle trans $\text{CH}_2(\text{SCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$.

Il est préparé par action du méthaneethiol sur le γ -bromocrotonate de méthyle trans, en présence de triéthylamine, selon un mode opératoire décrit par Birkofer (56).

a) Préparation du γ -bromocrotonate de méthyle trans.

A une solution de 50 g de crotonate de méthyle trans dans 300 cm³ de tétrachlorure de carbone on ajoute 86 g de N-bromosuccinimide et une pincée

de peroxyde de benzoyle. La solution agitée est chauffée à reflux pendant 24 heures. On filtre le succinimide, distille le solvant et rectifie le liquide obtenu. On isole ainsi 50 g (Rdt = 56%) de γ -bromocrotonate de méthyle trans :

$$Eb_{15} = 85-87^{\circ}\text{C} ;$$

$$\text{RMN : } \underset{\gamma}{\text{CH}_2}\text{Br}-\underset{\beta}{\text{CH}}=\underset{\alpha}{\text{CH}}-\text{COOCH}_3 \quad \delta_{\alpha} = 6,01 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\beta} = 7,0 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\gamma} = 4,04 \text{ ppm}$$

b) Préparation du γ -méthylthiocrotonate de méthyle trans.

A 58 g de γ -bromocrotonate de méthyle dissous dans 200 cm³ d'éther anhydre on ajoute 40 cm³ de méthanthiol. A la solution ainsi obtenue, refroidie à -10°C, on ajoute alors progressivement et sous agitation 33 g de triéthylamine. L'addition terminée, on poursuit l'agitation pendant 1 heure à -10°C, puis pendant 2 heures à température ambiante. Après filtration, le précipité de bromhydrate est lavé à l'éther. On joint l'éther de lavage à la solution, sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

On obtient ainsi 31,6 g (Rdt = 66%) d'un liquide que ses propriétés physiques nous permettent d'identifier au γ -méthylthiocrotonate de méthyle trans :

$$Eb_{15} = 94-96^{\circ}\text{C} ; \quad n_D^{23} = 1,4922 ; \quad d_4^{23} = 1,106$$

IR : Spectre N° 28 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 30 du tableau XXIV

8°) γ -méthoxycrotonate de méthyle trans $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$.

Le mode opératoire est celui décrit par Sultanbawa (25).

On chauffe à reflux pendant 7 jours un mélange de 36 g de γ -bromocrotonate de méthyle trans dans 100 cm³ de méthanol et 20 g de carbonate de calcium. Après filtration, le précipité est lavé au moyen d'alcool méthylique. On joint l'alcool de lavage à la solution. On distille ensuite l'alcool sous vide partiel, reprend par l'eau et extrait à l'éther. Après les traitements classiques on isole par distillation 15 g (Rdt = 57%) de γ -méthoxycrotonate de méthyle trans :

$$Eb_{12} = 68-70^{\circ}\text{C} ; \quad n_D^{24} = 1,4276 ; \quad d_4^{24} = 1,028$$

IR : Spectre N° 30 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 33 du tableau XXIV

II - ETUDE DES PRODUITS FORMES PAR ISOMERISATION DES DIFFERENTS COMPOSES VINYLACETIQUES.

1°) Nitriles crotoniques $CH_3-CH=CH-CN$ cis et trans.

27 g de nitrile vinylacétique et 9 g de diéthylamine, dans 100 cm³ de THF, sont abandonnés 24 heures à 40°C. On chasse le solvant et distille. On obtient 25 g (Rdt = 93%) d'un mélange des nitriles crotoniques cis et trans Eb = 90-115°C.

Nitrile crotonique cis :

$$n_D^{25} = 1,4126 ; d_4^{25} = 0,824$$

IR : Spectre N° 1 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 1 du tableau XXIV

Nitrile crotonique trans :

$$n_D^{25} = 1,4178 ; d_4^{25} = 0,819$$

IR : Spectre N° 2 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 2 du tableau XXIV

2°) Crotonates d'éthyle $CH_3-CH=CH-COOC_2H_5$ cis et trans.

On chauffe 100 heures à reflux un mélange de 24,4 g de vinylacétate d'éthyle et 7,8 g de pipéridine en solution dans 150 cm³ de THF. On chasse le solvant et isole 23,3 g (Rdt = 95%) d'un mélange de crotonates d'éthyle cis et trans Eb = 124-133°C qu'on sépare par CPV préparative (colonne SE 30, 140°C).

Crotonate d'éthyle cis :

IR : Spectre N° 3 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 3 du tableau XXIV

Crotonate d'éthyle trans :

$$Eb = 133^\circ C ; n_D^{23} = 1,4218 ; d_4^{23} = 0,915$$

IR : Spectre N° 4 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 4 du tableau XXIV

3°) *Acides crotoniques* $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$ *cis et trans.*

On abandonne 30 jours à 45°C une solution de 10 g d'acide vinylacétique, 11 g de diéthylamine et 100 cm³ d'acétonitrile. On reprend ensuite la solution par 100 cm³ d'eau, acidifie et extrait les produits organiques à l'éther. Après traitements classiques de la solution étherée on obtient 9,1 g (Rdt = 91%) d'un mélange des acides crotoniques cis et trans que l'on sépare par CPV préparative (colonne DEGS, 190°C).

Acide crotonique cis :

IR : Spectre N° 5 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 5 du tableau XXIV

Acide crotonique trans :

F = 70,5-71,5°C

IR : Spectre N° 6 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 6 du tableau XXIV

4°) *Propényl-1 éthylcétone* $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO-C}_2\text{H}_5$ *trans.*

On utilise le même mode opératoire que pour les nitriles crotoniques. Au départ de 1,07 g d'allyléthylcétone, 0,73 g de diéthylamine et 100 cm³ d'acétonitrile on isole 0,9 g (Rdt = 84%) de propényl-1 éthylcétone trans Eb = 131-133°C (litt. (1) Eb = 137°C).

5°) *Nitriles α-chlorocrotoniques* $\text{CH}_3\text{-CH=CCl-CN}$ *cis et trans.*

On utilise le procédé décrit pour les nitriles crotoniques. Au départ de 13 g de nitrile α-chlorovinylacétique, 5 g de diéthylamine et 400 cm³ d'acétonitrile on obtient 12,4 g (Rdt = 95%) d'un mélange des nitriles α-chlorocrotoniques cis et trans Eb = 120-145°C que l'on sépare par CPV préparative (colonne Carbowax 20 M, 170°C).

Nitrile α-chlorocrotonique cis :

IR : Spectre N° 8 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 9 du tableau XXIV

Nitrile α -chlorocrotonique trans :

$$n_D^{22} = 1,4499 ; \quad d_4^{22} = 1,077$$

IR : Spectre N° 9 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 10 du tableau XXIV

6°) α -chlorocrotonate d'éthyle $CH_3-CH=CCL-COOC_2H_5$ trans.

On utilise le procédé décrit pour les nitriles crotoniques. Au départ de 15 g d' α -chlorovinylacétate d'éthyle, 5,6 g de diéthylamine et 250 cm³ d'acétonitrile, on isole 14 g (Rdt = 93%) d' α -chlorocrotonate d'éthyle trans :

$$Eb_{13} = 64-65^\circ C ; \quad n_D^{22} = 1,4478 ; \quad d_4^{22} = 1,099$$

$$(litt. (23) Eb_{15} = 67-68^\circ C ; \quad n_D^{16} = 1,453 ; \quad d_4^{16} = 1,109)$$

IR : Spectre N° 10 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 11 du tableau XXIV

7°) Acide α -chlorocrotonique $CH_3-CH=CCL-COOH$ trans.

Une solution de 0,5347 g d'acide α -chlorovinylacétique, 0,32 g de diéthylamine et 25 cm³ d'acétonitrile est abandonnée une semaine à température ambiante, puis traitée selon le mode opératoire employé pour les acides crotoniques. On obtient ainsi l'acide α -chlorocrotonique trans :

$$F = 93-95^\circ C ; \quad (litt. (23) F = 98,5-99^\circ C)$$

IR : Spectre N° 11 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 12 du tableau XXIV

8°) α -éthylthiocrotonates d'éthyle $CH_3-CH=C(SC_2H_5)-COOC_2H_5$ cis et trans.

On abandonne 1 heure à température ambiante un mélange de 1,2 g d' α -éthylthiovinylacétate d'éthyle et 0,6 g de diéthylamine dans 100 cm³ d'acétonitrile. On chasse le solvant et obtient 1 g d'un mélange des α -éthylthiocrotonates d'éthyle cis et trans que l'on sépare par CPV préparative (colonne SE 30, 190°C).

α -éthylthiocrotonate d'éthyle cis :

RMN : Spectre N° 13 du tableau XXIV

α -éthylthiocrotonate d'éthyle trans :

Ses propriétés physiques sont données page 69.

9°) Nitriles β -chlorocrotoniques $\text{CH}_3\text{-CCL=CH-CN}$ *cis* et *trans*.

On abandonne 12 heures à température ambiante une solution de 65 g de nitrile β -chlorovinylacétique et 4,3 g de pipéridine dans 300 cm³ d'éther diéthylique anhydre. Après les traitements classiques on isole, à côté de 51 g de nitrile β -chlorocrotonique *cis* pur, 6 g (Rdt = 88%) d'un mélange des nitriles β -chlorocrotoniques *cis* et *trans* Eb = 123,5-129°C.

Nitrile β -chlorocrotonique *cis* :

Eb = 122,5-123,5°C ; $n_D^{18} = 1,4680$; $d_4^{18} = 1,084$

IR : Spectre N° 13 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 15 du tableau XXIV

Nitrile β -chlorocrotonique *trans* :

Eb₁₃ = 56-57°C ; $n_D^{18} = 1,4688$; $d_4^{18} = 1,094$

IR : Spectre N° 14 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 16 du tableau XXIV

10°) β -chlorocrotonate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-CCL=CH-COOC}_2\text{H}_5$ *cis*.

On abandonne 4 heures à température ambiante une solution de 10 g de β -chlorovinylacétate d'éthyle, 4 g de diéthylamine et 300 cm³ de THF. On filtre le léger précipité apparu, chasse le solvant et distille. On obtient ainsi 7 g (Rdt = 70%) de β -chlorocrotonate d'éthyle *cis* :

Eb₁₃ = 52-53°C ; $n_D^{24} = 1,4495$; $d_4^{24} = 1,084$

(litt. (34) Eb₁₄ = 56-57°C ; $n_D^{18} = 1,454$; $d_4^{18} = 1,090$)

IR : Spectre N° 15 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 17 du tableau XXIV

11°) Acide β -chlorocrétonique $\text{CH}_3\text{-CCL=CH-COOH}$ *cis*.

On abandonne 15 jours à température ambiante une solution de 1,0664 g d'acide β -chlorovinylacétique et 0,9648 g de diéthylamine dans 50 cm³ de THF. Après avoir traité cette solution selon le mode opératoire utilisé pour préparer les acides vinylacétiques, on obtient l'acide β -chlorocrotonique *cis* :

F = 60-62°C ; (litt. (34) F = 61-62°C)

IR : Spectre N° 16 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 18 du tableau XXIV

12°) Nitriles γ -chlorocrotoniques $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ *cis* et *trans*.

Une solution de 10 g de nitrile γ -chlorovinylacétique, 2 g de triéthylamine et 250 cm³ d'acétonitrile est abandonnée 2 jours à température ambiante. On chasse le solvant. Le résidu obtenu contient des cristaux en faible quantité que l'on filtre.

Ces derniers (F = 175°C) constituent le sel d'ammonium quaternaire $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}]^+$, Cl^- .

La CPV du liquide, 9 g (Rdt = 90%), montre qu'il est constitué de 4 produits dans les proportions de A : 26%, B : 16%, C : 10%, et D : 48%. Ces produits sont séparés par CPV préparative (colonne DEGS, 180°C).

A constitue le nitrile γ -chlorocrotonique *cis* :

$$n_D^{24} = 1,4719 ; d_4^{24} = 1,118$$

$$(\text{litt. (34)} \quad n_D^{23} = 1,470 ; d_4^{23} = 1,120)$$

IR : Spectre N° 19 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 21 du tableau XXIV

B constitue le nitrile γ -chlorovinylacétique *cis*.

C constitue le nitrile γ -chlorovinylacétique *trans*.

D constitue le nitrile γ -chlorocrotonique *trans* :

$$\text{Eb}_{15} = 80^\circ\text{C} ; n_D^{24} = 1,4783 ; d_4^{24} = 1,124$$

$$(\text{litt. (34)} \quad \text{Eb}_{11} = 69-70^\circ\text{C} ; n_D^{22} = 1,477 ; d_4^{22} = 1,124)$$

IR : Spectre N° 20 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 22 du tableau XXIV

13°) γ -chlorocrotonates d'éthyle $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ *cis* et *trans*.

On maintient à 45°C pendant 5 jours une solution dans 500 cm³ d'acétonitrile de 10 g de γ -chlorovinylacétate d'éthyle et 2 g de triéthyl-

amine. On distille le solvant. Le résidu obtenu, contenant quelques cristaux, est filtré.

Les cristaux (F = 82°C) constituent le sel d'ammonium quaternaire $[(C_2H_5)_3N-CH_2-CH=CH-COOC_2H_5]^+, Cl^-$.

Le chromatogramme du liquide, 9 g (Rdt = 90%), présente 4 pics correspondant aux produits suivants : A : 10% ; B : 27% ; C : 12% ; D : 51%. Ces produits sont séparés par CPV préparative (colonne DEGS, 170°C).

A constitue le γ -chlorovinylacétate d'éthyle cis.

B constitue le γ -chlorovinylacétate d'éthyle trans.

C constitue le γ -chlorocrotonate d'éthyle cis :

IR : Spectre N° 23 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 25 du tableau XXIV

D constitue le γ -chlorocrotonate d'éthyle trans :

$$n_D^{22} = 1,4568 ; \quad d_4^{22} = 1,106$$

$$(\text{litt. (34)} \quad n_D^{19} = 1,456 ; \quad d_4^{19} = 1,108)$$

IR : Spectre N° 24 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 26 du tableau XXIV

14°) γ -méthylthiocrotonate de méthyle $CH_2(SCH_3)-CH=CH-COOCH_3$ cis ;

γ -méthylthiovinylacétates de méthyle $CH(SCH_3)=CH-CH_2-COOCH_3$ cis et trans.

Ces produits sont préparés selon une méthode décrite par Hine (17).

On chauffe à 100°C pendant une nuit 15 g de γ -méthylthiocrotonate de méthyle trans en présence de 2 g de triéthylamine. Le liquide obtenu après refroidissement est analysé par CPV. Il contient 4 produits dans les proportions suivantes : A : 2% ; B : 21% ; C : 38% ; D : 39%. Ces 4 produits sont séparés par CPV préparative (colonne PDEAS, 190°C).

A constitue le γ -méthylthiocrotonate de méthyle cis :

IR : Spectre N° 27 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 29 du tableau XXIV

B constitue le γ -méthylthiovinylacétate de méthyle cis :

IR : Spectre N° 25 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 27 du tableau XXIV

C constitue le γ -méthylthiovinylacétate de méthyle trans :

IR : Spectre N° 26 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 28 du tableau XXIV

D constitue le γ -méthylthiocrotonate de méthyle trans.

Le γ -méthylthiovinylacétate de méthyle cis se transforme spontanément en son isomère trans. Au cours de cette transformation on note la formation d'un troisième produit dont l'identification n'est pas certaine. Il semble cependant, d'après ses spectres IR et de RMN, qu'on puisse lui attribuer la structure du méthylthio-2 cyclopropane carboxylate de méthyle :

IR (cm^{-1}) : C=O : 1740

RMN : 2,10-3,20 ppm : multiplet d'intensité 2

3,40-3,80 ppm : multiplet d'intensité 2

3,70 ppm : CH_3 de la fonction ester

1,92 ppm : CH_3 de la fonction thioéther

15°) γ -méthoxyvinylacétates de méthyle $\text{CH}(\text{OCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ cis et trans.

On chauffe à 125°C pendant 27 heures 5 g de γ -méthoxycrotonate de méthyle trans et 1 g de triéthylamine. Le liquide obtenu après refroidissement est analysé par CPV. Il contient trois produits dont les proportions sont les suivantes : A : 77% ; B : 17% ; C : 6%. Ces produits sont séparés par CPV préparative (colonne DEGS, 200°C).

A constitue le γ -méthoxyvinylacétate de méthyle cis :

IR : Spectre N° 29 du tableau XXIII

RMN : Spectre N° 31 du tableau XXIV

B constitue le γ -méthoxyvinylacétate de méthyle trans :

RMN : Spectre N° 32 du tableau XXIII

C constitue le γ -méthoxycrotonate de méthyle trans.

III - PRODUITS SECONDAIRES OBTENUS AU COURS DES ISOMERISATIONS.

1°) Pipéridino-3 butane nitrile $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10})-\text{CH}_2-\text{CN}$.

On abandonne à température ambiante une solution de 20 g de nitrile vinylacétique et 6 g de pipéridine dans 100 cm^3 de diméthylsulfoxyde. On

4°) β -diéthylaminocrotonate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-C}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)=\text{CH-COOC}_2\text{H}_5$.

Une solution de 10 g de β -chlorovinylacétate d'éthyle et 9 g de diéthylamine dans 200 cm³ d'HMPT est abandonnée 2 heures à température ambiante. On reprend par l'eau et extrait à l'éther. Après les traitements classiques on obtient 4 g d'un liquide qui constitue le β -diéthylaminocrotonate d'éthyle :

IR (cm⁻¹) : C=O : 1680 ; C=C : 1575

RMN : CH₃- : 2,39 ppm

=CH- : 4,48 ppm

IV - PREPARATION DE LA PROPENYL-1 ETHYLKETONE CIS.

On l'obtient par hydrogénation de la cétone α -acétylénique correspondante.

1°) *Préparation de la propynyl-1 éthylcétone* $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CO-C}_2\text{H}_5$.

La méthode utilisée a été décrite par Martin (54). Elle consiste à condenser un réactif acylant, l'anhydride propionique, sur le dérivé sodé obtenu par action du sodium sur le bromo-1 propène-1.

Dans un keller de 750 cm³ on place 6,9 g de sodium et 100 cm³ de toluène. On chauffe à reflux et pulvérise le sodium au moyen d'un vibromixeur. Le sodium se trouve alors sous forme de petites billes. On laisse refroidir, décante le toluène sous azote, rince trois fois par 20 cm³ d'éther puis ajoute 50 cm³ de ce solvant.

Dans la suspension précédente à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'alcool isopropylique anhydre, on introduit lentement 24 g de bromo-1 propène-1 en solution dans 50 cm³ d'éther. Le contenu du ballon devient violet-noir et s'échauffe jusqu'au reflux du solvant. Après l'addition du réactif, qui demande environ 2 heures, on poursuit l'agitation pendant une autre heure.

On refroidit alors le mélange réactionnel à -10°C et introduit goutte à goutte 13 g d'anhydride propionique dilué dans 20 cm³ d'éther. Puis on laisse revenir à température ambiante et poursuit l'agitation pendant 10 à 12 heures. On hydrolyse ensuite avec précaution par 100 cm³ d'eau glacée.

Le chloro-4 hydroxy-3 butanoate d'éthyle est lui même obtenu après estérification, en présence d'acide chlorhydrique gazeux sec et d'alcool éthylique absolu, du chloro-4 hydroxy-3 butane nitrile ; le mode opératoire est identique à celui décrit pour la préparation de l' α -hydroxyvinylacétate d'éthyle.

66 g d'ester hydroxylé sont traités par 50 g d'anhydride acétique en présence de 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est chauffé 1 heure à reflux puis, après refroidissement, lavé par 200 cm³ d'eau. On décante la couche organique et extrait les eaux à l'éther. Les extraits étherés joints à la couche organique sont séchés sur sulfate de sodium. On isole après distillation 57 g (Rdt = 67%) de chloro-4 acétoxy-3 butanoate d'éthyle.

L'ester acétylé perd une molécule d'acide acétique par vaporisation sur quartz à haute température. La technique employée est la suivante : Dans un tube de quartz rempli de fins morceaux de quartz et porté à une température de 340 à 380°C au moyen d'un four électrique, on fait tomber goutte à goutte 25 g d'ester acétylé. Les vapeurs sont condensées à la sortie de l'appareil. Le liquide obtenu (24,5 g) est formé d'acide acétique et des quatre esters γ -chlorés isomères dans les proportions suivantes : γ -chlorovinylacétate d'éthyle cis : 11% ; γ -chlorovinylacétate d'éthyle trans : 3% ; γ -chlorocrotonate d'éthyle trans : 76% ; γ -chlorocrotonate d'éthyle cis : 10%. Après rectification du liquide brut, nous obtenons plusieurs fractions enrichies en γ -chlorocrotonate d'éthyle cis. Nous séparons alors par CPV préparative (colonne DEGS, 170°C) les quatre produits qu'elles contiennent.

VI - ETUDE ISOTOPIQUE.

1°) Préparation de la diéthylamine N-deutériée.

On mélange 10 g de diéthylamine et 4 g d'eau lourde. On abandonne la solution une nuit à température ambiante et distille. On obtient ainsi 9 g de diéthylamine N-deutériée dont la pureté isotopique est contrôlée par RMN.

2°) Etude de la réaction d'isomérisation.

On prépare une solution de 0,2123 g d' α -chlorovinylacétate d'éthyle dans 0,5 cm³ d'éther diéthylique anhydre. On ajoute 0,04 cm³ de diéthylamine N-deutériée. L'isomérisation est totale au bout de 30 mn. On enregistre alors le spectre de RMN de la solution. L' α -chlorocrotonate d'éthyle trans non deutérié est le seul produit formé.

VII - ETUDE CINETIQUE DE L'ISOMERISATION.

Une quantité convenable de produit est dissoute dans un volume connu du solvant choisi. On prépare d'autre part la solution désirée d'amine dans le même solvant. Les deux solutions sont amenées à la température choisie pour la réaction. On ajoute alors, aussi rapidement que possible, la solution d'amine à la solution du substrat. Cet instant est pris comme temps zéro. A intervalles de temps déterminés, on dose les différents constituants du mélange réactionnel. Deux méthodes d'analyse ont été utilisées.

1°) Analyse par CPV.

Des CPV du mélange réactionnel, effectuées à intervalles de temps donnés, permettent de suivre l'avancement de la réaction et son évolution stéréochimique. Les proportions des différents constituants du mélange réactionnel sont déterminées par mesure de l'aire des pics enregistrés. Pour chaque produit étudié, l'appareil a été soumis à un étalonnage préalable. La précision relative des mesures est de $\pm 1\%$.

Deux procédés expérimentaux sont possibles :

a) On peut stopper la réaction à un temps donné en traitant une fraction du mélange réactionnel par de l'eau glacée. On extrait à l'éther et analyse par CPV les produits contenus dans la phase organique.

b) On peut également analyser directement le mélange réactionnel en injectant dans l'appareil une quantité convenable de solution.

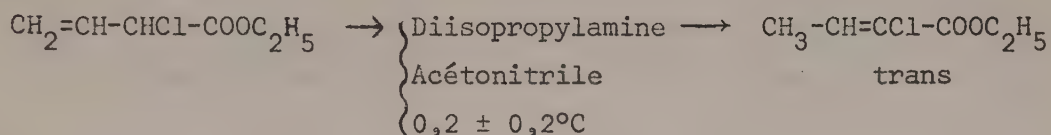
Les résultats sont identiques quel que soit le mode opératoire suivi.

2°) Analyse par UV.

Elle permet également de suivre le déroulement de la réaction. Un étalonnage préalable donne la valeur de la densité optique d'un mélange en fonction de la concentration en dérivé vinylacétique ou crotonique dans la solution. Il est alors possible de contrôler la disparition progressive du dérivé vinylacétique dans le milieu réactionnel à étudier en déterminant à des intervalles de temps réguliers la densité optique de la solution. Le pourcentage de dérivé vinylacétique présent dans le mélange peut alors être déduit directement de la courbe d'étalonnage.

3°) Exemple de calculs.

Réaction étudiée :



a) Cinétique déterminée par UV.

L' α -chlorocrotonate d'éthyle trans présente un pic d'absorption UV à 220 m μ . Les concentrations utilisées pour avoir des densités optiques raisonnables sont de $0,127 \cdot 10^{-3}$ mole.litre⁻¹ en ester. Le solvant utilisé est l'acétonitrile.

Nous avons en premier lieu tracé une courbe étalon à partir de mélanges connus en poids des deux isomères. Cette droite est obtenue en portant en ordonnée les densités optiques et en abscisse les pourcentages en poids d'isomère crotonique dans le mélange.

On étudie ensuite une solution obtenue à partir de 0,9662 g d' α -chlorovinylacétate d'éthyle, 0,1705 g de diisopropylamine et 50 cm³ d'acétonitrile. Pendant la durée de la réaction, cette solution est maintenue à une température de $0,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Au temps $t = 0$ les concentrations a et b de l'ester et de la base sont : $a = 0,1272 \text{ mole.l}^{-1}$
 $b = 0,03301 \text{ mole.l}^{-1}$.

A intervalles de temps déterminés, on prélève 0,1 cm³ de solution que l'on dilue à 100 cm³ par addition d'acétonitrile. On détermine alors la densité optique de la solution. En se rapportant à la courbe étalon, on

a directement le pourcentage d' α -chlorocrotonate d'éthyle trans présent dans le mélange. Sachant qu'il est le seul produit à se former dans la réaction, on connaît alors la quantité (a-x) d'isomère vinylacétique non transformé. Les résultats sont les suivants :

t mn	D	α -chlorocrotonate	
		d'éthyle trans %	a-x %
5	0,2525	25,5	74,5
15	0,415	41,5	58,5
25	0,513	51,5	48,5
35	0,66	66,5	33,5
45	0,71	71,5	28,5
60	0,79	79,5	20,5
85	0,87	87,5	12,5
104	0,92	92,5	7,5

On trace la courbe $\log \frac{a}{a-x} = f(t)$. La pente de la droite obtenue, déterminée par la méthode des moindres carrés, donne la valeur de k' . On calcule $k = \frac{k'}{b}$.

On obtient $k = 0,69 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$

b) Cinétique déterminée par CPV.

On dissout 1,0004 g d' α -chlorovinylacétate d'éthyle dans 40 cm³ d'acétonitrile. Au temps 0 on ajoute à cette solution, maintenue à $0,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$, une solution de 0,2565 g de diisopropylamine dans 10 cm³ d'acétonitrile, elle-même à $0,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Les concentrations initiales en ester, a, et en base, b, sont donc : $a = 0,1313 \text{ mole.litre}^{-1}$
 $b = 0,04912 \text{ mole.litre}^{-1}$.

A intervalles de temps réguliers, on prélève 40 μl de solution que l'on injecte dans le chromatographe (colonne SE 30, température du four = 80°C , gaz vecteur : hydrogène, débit : 60 cm³/mn). On détermine alors, par mesure

de l'aire des pics que présente le chromatogramme, le pourcentage de chaque produit en fonction du temps. Les résultats sont les suivants :

t mn	α -chlorovinyl- acétate d'éthyle % a-x	α -chlorocrotonate d'éthyle % x
1	89,8	11,2
10	69,2	30,8
20	51,6	48,4
30	38,9	61,1
40	28,6	71,4
50	19,8	80,2
60	14,6	85,4

La pente de la droite représentant la fonction $\log \frac{a}{a-x} = f(t)$ donne la valeur de k' . On calcule alors $k = \frac{k'}{b}$
 On trouve $k = 0,62 \text{ l.mole}^{-1}.\text{mn}^{-1}$

VIII - ESSAIS D'EQUILIBRATION DES DERIVES CROTONIQUES.

Une masse déterminée de dérivé crotonique est dissoute dans un volume connu du solvant choisi. On prépare d'autre part une solution de l'amine dans le même solvant. Les deux solutions sont placées dans un thermorégulateur réglé à une température donnée. Elles sont enfin mélangées et abandonnées à cette température. L'évolution d'un tel mélange est étudiée, par CPV, pendant un intervalle de temps t égal à la durée de la prototropie qui donne naissance au dérivé crotonique. Pour tous les essais décrits, aucune évolution n'a été constatée pendant le temps t .

Essais réalisés :

Nitrile crotonique cis : 0,2493 g, diéthylamine : 0,1629 g,
 acétonitrile : 25 cm^3 , $\theta = 40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, $t = 72$ heures.

Nitrile crotonique trans : 0,2486 g, diéthylamine : 0,1131 g,
acétonitrile : 25 cm³, $\theta = 40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, t = 72 heures.

Nitriles crotoniques (cis : 76% + trans : 24%) : 0,4952 g,
pipéridine : 0,3279 g, acétonitrile : 50 cm³, $\theta = 40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, t = 72 heures.

Nitriles crotoniques (cis : 30% + trans : 70%) : 0,6797 g,
pipéridine : 0,3325 g, acétonitrile : 50 cm³, $\theta = 40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, t = 72 heures.

Crotonates d'éthyle (cis : 90% + trans : 10%) : 0,2320 g,
triéthylamine : 0,1969 g, acétonitrile : 20 cm³, $\theta = 40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, t = 168
heures.

Crotonate d'éthyle trans : 0,3175 g, triéthylamine : 0,2604 g,
acétonitrile : 25 cm³, $\theta = 40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, t = 168 heures.

Nitrile α -chlorocrotonique cis : 0,1252 g, diéthylamine : 0,0528 g,
éther diéthylique : 10 cm³, $\theta = 0,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$, t = 24 heures.

Nitrile α -chlorocrotonique trans : 0,1368 g, diéthylamine : 0,0448 g,
éther diéthylique : 10 cm³, $\theta = 0,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$, t = 24 heures.

α -chlorocrotonate d'éthyle trans : 0,2543 g, diéthylamine : 0,0716 g,
acétonitrile : 25 cm³, $\theta = 0,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$, t = 3 heures.

α -chlorocrotonates de méthyle (cis : 69% + trans : 31%) : 0,1204 g,
diéthylamine : 0,0454 g, acétonitrile : 10 cm³, $\theta = 0,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$, t = 3 heures.

Nitrile β -chlorocrotonique trans : 0,5094 g, diéthylamine : 0,0864 g,
acétone : 50 cm³, $\theta = 24,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$, t = 4 heures.

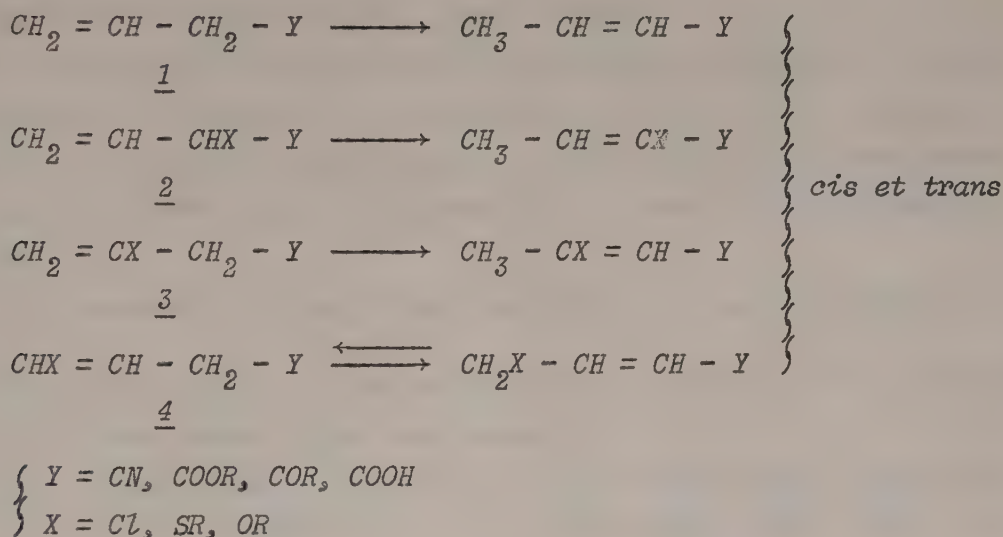
Nitrile β -chlorocrotonique cis : 0,5117 g, diéthylamine : 0,0826 g,
acétone : 50 cm³, $\theta = 24,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$, t = 4 heures.

β -chlorocrotonate d'éthyle cis : 0,5090 g, diéthylamine : 0,0874 g,
THF : 50 cm³, $\theta = 24,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$, t = 24 heures.

β -chlorocrotonate d'éthyle trans : 0,5121 g, diéthylamine : 0,0839 g,
THF : 50 cm³, $\theta = 24,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$, t = 24 heures.

CONCLUSION

Les recherches dont nous venons d'exposer les résultats avaient pour but de préciser les divers facteurs intervenant dans les transpositions en milieu basique de dérivés allyliques activés par un groupement attracteur d'électrons :



Avec les composés des séries 1, 2 et 3, il nous a été possible :

- De montrer que l'isomérisation est complète et, de plus, stéréosélective, la configuration du dérivé crotonique obtenu étant prédéterminée par la nature du produit de départ.
- De prouver, par une étude cinétique, que la réaction correspond à un transfert de proton par l'intermédiaire d'un carbanion dont la vitesse de formation contrôle la transposition.
- D'établir le caractère intramoléculaire de l'isomérisation et de proposer une structure pour le complexe de transition.
- De préciser l'influence de la base : La stéréosélectivité de la réaction est indépendante de la base utilisée, par contre la vitesse de la réaction

diminue lorsque l'encombrement et la solvatation de l'amine augmentent.

- De mettre l'accent sur le rôle des solvants aprotiques utilisés : Sans influence sur la stéréosélectivité de la réaction, ils agissent par contre sur la vitesse de la transposition ; les constantes de vitesse les plus élevées sont obtenues lorsqu'on opère dans des solvants polaires tels que l'acétonitrile, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et l'hexaméthylphosphotriamide.

- De faire ressortir l'influence des substituants sur la vitesse de la réaction, en fonction de leur caractère inductif ou mésomère.

Sur la base de ces résultats, nous avons pu :

- Etablir le processus de formation des deux isomères crotoniques à partir du composé parent vinylacétique : Le mécanisme mis en jeu fait intervenir deux complexes de transition stéréoisomères dont la stabilité thermodynamique relative détermine directement les proportions des dérivés crotoniques *cis* et *trans* formés.

- Dégager les facteurs affectant l'état énergétique de ces intermédiaires.

Les dérivés vinylacétiques substitués en position γ ont un comportement particulier. Dans cette série nous avons pu :

- Montrer que les réactions de transposition sont équilibrées : La position de l'équilibre entre les isomères β,γ - et α,β -insaturés, *cis* et *trans*, est liée au caractère mésomère du substituant porté par l'atome de carbone γ ; le caractère mésomère du groupement méthoxy est supérieur à celui du groupement méthylthio, lui même supérieur à celui de l'atome de chlore.

- Etablir que l'évolution cinétique et stéréochimique des réactions de transposition des quatre isomères d'un même composé met en jeu quatre complexes de transition isomères dont la stabilité thermodynamique relative dépend d'interactions stériques ou dipolaires.

- Mettre en évidence que la différence de réactivité entre les composés γ -substitués est fonction de l'aptitude relative de chaque substituant à stabiliser les intermédiaires de réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. E. BLAISE, Bull. Soc. chim., 1905, 39.
- (2) G. A. R. KON, R. P. LINSTead et G. W. G. MacLENNAN, J. chem. Soc., 1932, 2542.
- (3) R. A. GOLDBERG et R. P. LINSTead, J. chem. Soc., 1928, 2343.
- (4) R. P. LINSTead et E. G. NOBLE, J. chem. Soc., 1934, 614.
- (5) R. A. LETCH et R. P. LINSTead, J. chem. Soc., 1932, 443.
- (6) E. N. ECOTT et R. P. LINSTead, J. chem. Soc., 1930, 905.
- (7) a) A. E. ABBOTT, G. A. R. KON et R. D. SATCHELL, J. chem. Soc., 1928, 2514.
b) A. KANDIAH et R. P. LINSTead, J. chem. Soc., 1929, 2139.
c) G. A. R. KON et E. LETON, J. chem. Soc., 1931, 2496.
d) G. A. R. KON et K. S. WARGUND, J. chem. Soc., 1934, 623.
e) A. H. DICKINS, W. E. HUGH et G. A. R. KON, J. chem. Soc., 1929, 572 ; 1928, 1630.
- (8) a) C. C. PRICE et W. H. SNYDER, Tetrahedron Letters, 1962, 2, 69.
b) J. SAUER et H. PRAHL, Tetrahedron Letters, 1966, 2863.
c) M. RIVIERE et A. LATTES, Bull. Soc. chim., 1967, 2539 ; 1968, 4430.
d) P. CAUBERE et M. F. HOCHU, Bull. Soc. chim., 1968, 459.
- (9) a) C. C. PRICE et W. H. SNYDER, J. amer. chem. Soc., 1961, 1773.
b) T. J. PROSSER, J. amer. chem. Soc., 1961, 1701.
c) I. ELPHIMOFF-FELKIN et J. HUET, Tetrahedron Letters, 1966, 1933.
d) R. PAUL, G. ROY, M. FLUCHAIRE et G. COLLARDEAU, Bull. Soc. chim., 1950, 121.
e) R. PAUL, M. FLUCHAIRE et G. COLLARDEAU, Bull. Soc. chim., 1950, 668.
f) C. D. BROADDUS, J. amer. chem. Soc., 1965, 3706.
- (10) a) D. S. TARBELL et M. A. McCALL, J. amer. chem. Soc., 1952, 48.
b) D. S. TARBELL et W. E. LOVETT, J. amer. chem. Soc., 1956, 2259.
c) C. C. PRICE et W. H. SNYDER, J. org. Chem., 1962, 27, 4639.

- d) A. T. BOTTINI et E. F. BOTTNER, J. org. Chem., 1966, 385.
- (11) a) J. H. DAVIES et P. KIRBY, J. chem. Soc., 1964, 3425.
- b) B. I. IONIN et A. A. PETROV, Zh. obsch. Khim., 1963, 33, 432.
(chem. Abstr., 1963, 59, 656d.)
- (12) H. C. VOLGER et W. BRACKMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1965, 84, 1017.
- (13) a) D. E. O'CONNOR et W. I. LYNESS, J. amer. chem. Soc., 1963, 3044.
- b) D. E. O'CONNOR et C. D. BROADDUS, J. amer. chem. Soc., 1964, 2267.
- c) D. E. O'CONNOR et W. I. LYNESS, J. amer. chem. Soc., 1964, 3841.
- d) C. D. BROADDUS, J. amer. chem. Soc., 1966, 3863.
- (14) A. SCHRIESHEIM et C. A. ROWE, J. amer. chem. Soc., 1962, 3161.
- (15) L. J. DOLBY et G. N. RIDDLE, J. org. Chem., 1967, 32, 3481.
- (16) A. H. RAPER et E. ROTHSTEIN, J. chem. Soc., 1963, 1027.
- (17) J. HINE, L. G. MAHONE et C. L. LIOTTA, J. org. Chem., 1967, 32, 2600.
- (18) a) W. O. HAAG et H. PINES, J. amer. chem. Soc., 1960, 387.
- b) A. SCHREISHEIM, J. E. HOFMAN, et C. A. ROWE, J. amer. chem. Soc., 1961, 3731.
- (19) a) D. J. CRAM et R. T. UYEDA, J. amer. chem. Soc., 1964, 5466.
- b) D. H. HUNTER et D. J. CRAM, J. amer. chem. Soc., 1964, 5478.
- c) S. W. ELA et D. J. CRAM, J. amer. chem. Soc., 1966, 5791.
- (20) C. K. INGOLD, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 1^{ère} édition, G. Bell and Sons, London, 1953.
- (21) P. BRUYLANTS, Bull. Soc. chim. belges, 1922, 31, 225.
- (22) R. RAMBAUD et M. VESSIERE, Bull. Soc. chim., 1960, 1114.
- (23) R. RAMBAUD, Bull. Soc. chim., 1934, 1342.
- (24) R. VESSIERE, Bull. Soc. chim., 1959, 1645.
- (25) M. U. S. SULTANBAWA, P. VEERAVAGU et T. PADMANATHAN, J. chem. Soc., 1960, 1262.
- (26) S. T. McDOWELL et C. J. M. STIRLING, J. chem. Soc., 1967, B, 343.
- (27) M. ANDRAC et C. PREVOST, Bull. Soc. chim., 1964, 2284.
- (28) R. RAMBAUD, Bull. Soc. chim., 1957, 681.
- (29) L. COPPENS, Bull. Soc. chim. belges, 1929, 39, 310.
- (30) B. TCHOUBAR, Bull. Soc. chim., 1964, 2069.
- (31) J. J. DELPUECH, Tetrahedron Letters, 1965, 2111.

- (32) R. N. RING, G. C. TESORO et D. R. MOORE, J. org. Chem., 1967, 32, 1091.
- (33) P. VAN DER STRAETEN et A. BRUYLANTS, Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, 345.
- (34) R. VESSIERE, Bull. Soc. chim., 1959, 1268 ; 1960, 369.
- (35) L. OAE, N. TAGAKI et A. OHNO, Tetrahedron, 1964, 417.
- (36) S. W. BENSON, "The Foundation of Chemical Kinetics", McGraw Hill Book Co., N. Y., 1960, 96.
- (37) A. W. BAKER, J. amer. chem. Soc., 1958, 3598.
- (38) S. W. ELA et D. J. CRAM, J. amer. chem. Soc., 1966, 5777.
- (39) a) S. BANK, A. SCHREISHEIM et C. A. ROWE, J. amer. chem. Soc., 1965, 3244.
b) S. BANK, J. amer. chem. Soc., 1965, 3245.
- (40) J. W. CRUMP, J. org. Chem., 1963, 953.
- (41) D. E. JONES, R. O. MORRIS, C. A. VERNON et R. F. M. WHITE, J. chem. Soc., 1960, 2349.
- (42) W. J. LE NOBLE, J. amer. chem. Soc., 1961, 3897.
- (43) L. J. BELLAMY, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 2^{ème} édition, John Wiley and Sons, New York, 1960, 35.
- (44) U. E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON et G. STERNHELL, Tetrahedron, 1969, 691.
- (45) D. L. STEPHENSON, Ph. D. Thesis, The Rice Institute, 1964.
- (46) R. R. FRASER, Can. J. chem., 1960, 38, 549.
- (47) J. S. PIZEY et W. E. TRUCE, J. chem. Soc., 1964, 865.
- (48) L. M. JACKMAN et R. H. WILEY, J. chem. Soc., 1960, 2886.
- (49) L. M. JACKMAN et R. H. WILEY, Proc. chem. Soc., 1958, 196.
- (50) R. MORRIS, C. A. VERNON et R. F. M. WHITE, Proc. chem. Soc., 1958, 303.
- (51) F. THERON et R. VESSIERE, Bull. Soc. chim., 1968, 2994.
- (52) M. VERNY, Thèse de doctorat d'état, Université de Clermont-F^d, 1969, N° d'ordre 96.
- (53) T. TAKEMURA et H. BABA, Tetrahedron, 1968, 24, 5311.
- (54) G. MARTIN, Ann. Chim., 1959, 4, 541.
- (55) P. KURTZ, Liebigs Ann. chem., 1959, 624, 1.
- (56) L. BIRKOFER et I. HARTWIG, Chemische Berichte, 1954, 87, 1189.
- (57) Organic Syntheses, 1966, 46, 89.

REPertoire NUMERIQUE

DES PRODUITS

<u>1a</u>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$	<u>9a</u>	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ cis
<u>1b</u>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	<u>10a</u>	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ trans
<u>1c</u>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	<u>11a</u>	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ cis
<u>1d</u>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	<u>12a</u>	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ trans
<u>2a</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	<u>9b</u>	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ cis
<u>2b</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	<u>10b</u>	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ trans
<u>2c</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	<u>11b</u>	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ cis
<u>2d</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	<u>12b</u>	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ trans
<u>3a</u>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CN}$	<u>13</u>	$\text{CH}(\text{SCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ cis
<u>3b</u>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	<u>14</u>	$\text{CH}_2(\text{SCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ trans
<u>3c</u>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{COOH}$	<u>15</u>	$\text{CH}_2(\text{SCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ cis
<u>4a</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CN}$	<u>16</u>	$\text{CH}(\text{SCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ trans
<u>4b</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	<u>17</u>	$\text{CH}(\text{OCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ cis
<u>4c</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOH}$	<u>18</u>	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ trans
<u>5b</u>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)-\text{COOC}_2\text{H}_5$	<u>19</u>	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ cis
<u>6b</u>	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)-\text{COOC}_2\text{H}_5$	<u>20</u>	$\text{CH}(\text{OCH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ trans
<u>7a</u>	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CN}$		
<u>7b</u>	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$		
<u>7c</u>	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$		
<u>8a</u>	$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CN}$		
<u>8b</u>	$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$		
<u>8c</u>	$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{COOH}$		

Série : E
N° : 107

DEUXIEME THESE

Propriétés chimiques des états triplets des
cétones et aldéhydes.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)
Clermont-Fd, le 29 Mai 1969



Le Doyen,

J. Saurel
J. SAUREL

